

ANKÜNDIGUNG.

Die Zahl der Untersuchungen über die Konstitution und die Eigenschaften der Legierungen ist in den letzten Jahren so sehr angewachsen, daß der Überblick für denjenigen, der sich nicht speziell mit dem Gegenstande beschäftigt, immer schwieriger wird. Und doch bietet gerade dieses Kapitel der physikalischen Chemie nicht allein für den Chemiker und Technologen, sondern auch für den Physiker ein hervorragendes Interesse. Der Versuch einer zusammenfassenden und doch kurzen Darstellung des einschlägigen Materials bedarf darum kaum der Rechtfertigung. Der jetzige Zeitpunkt erscheint dafür um so geeigneter, als die Klarlegung der Konstitution der binären Legierungen dank den Arbeiten Tammanns und seiner Schüler gegenwärtig zu einem gewissen Abschlusse gediehen ist.

Die binären Legierungen beanspruchen demgemäß, im Anschluß an eine theoretische Darlegung der Eigenschaften der Zweistoffsysteme und an die Beschreibung der wichtigsten Untersuchungsmethoden, einen Hauptanteil des Buches. Einem kurzen Blick auf die betreffs der ternären Legierungen vorliegenden Untersuchungen folgt hierauf ein speziell den gewerblich wichtigen Legierungen, den technischen Eisensorten, der Bronze und dem Messing gewidmeter Abschnitt; in einem Schlußkapitel sind die bedeutsamsten physikalischen Eigenschaften der Legierungen im Zusammenhang geschildert.

Zahlreiche Diagramme und Wiedergaben photographischer Strukturbilder der Legierungen erläutern und ergänzen den Text.

Braunschweig, im Januar 1910.

DIE WISSENSCHAFT

SAMMLUNG
NATURWISSENSCHAFTLICHER UND MATHEMATISCHER
MONOGRAPHIEN

DREIUNDDREISSIGSTES HEFT

DIE
PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN
DER
LEGIERUNGEN

VON
BERNHARD DESSAU
A. O. PROFESSOR DER PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT PERUGIA

MIT 82 ABBILDUNGEN IM TEXT UND AUF 3 TAFELN

SPRINGER FACHMEDIEN WIESBADEN GMBH

DIE PHYSIKALISCH-
CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN
DER
LEGIERUNGEN

VON

BERNHARD DESSAU

A. O. PROFESSOR DER PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT PERUGIA

MIT 82 ABBILDUNGEN IM TEXT UND AUF 3 TAFELN

SPRINGER FACHMEDIEN WIESBADEN GMBH

ISBN 978-3-663-00290-1
DOI 10.1007/978-3-663-02203-9

ISBN 978-3-663-02203-9 (eBook)

Alle Rechte,
namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright, 1910, Springer Fachmedien Wiesbaden

Ursprünglich erschienen bei Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany 1910

V O R W O R T.

Die Zahl der Untersuchungen über die Konstitution und die Eigenschaften der Legierungen ist in den letzten Jahren so sehr angewachsen, daß der Überblick für denjenigen, der sich nicht speziell mit dem Gegenstande beschäftigt, immer schwieriger wird. Und doch bietet gerade dieses Kapitel der physikalischen Chemie nicht nur für die Chemiker und Technologen, von denen die wissenschaftliche Erforschung desselben in erster Linie betrieben wurde, sondern auch für den Physiker ein hervorragendes Interesse. Der Versuch, das einschlägige Material zusammenfassend darzustellen, bedarf darum kaum einer Rechtfertigung. Der jetzige Zeitpunkt erschien hierfür um so geeigneter, als die Klarlegung der Konstitution der binären Legierungen dank den Arbeiten Tammanns und seiner Schüler gegenwärtig zu einem gewissen Abschlusse gediehen und damit auch für das Studium der Legierungen von mehr als zwei Komponenten, sowie für die systematische Bearbeitung des Zusammenhanges zwischen den verschiedenen Eigenschaften und der Konstitution der Legierungen erst die rationelle Grundlage gewonnen ist. In dieser Hinsicht mag die vorliegende Arbeit auch zu weiterer Forschung anregen, wenngleich begreiflicherweise die Originaluntersuchungen weder alle berücksichtigt, noch in Form von Literaturangaben sämtlich erwähnt werden konnten. Vollständigkeit wurde nur insofern angestrebt, als die verschiedenen Typen, denen man bei der Untersuchung der Konstitution der Legierungen begegnet, an charakteristischen Beispielen erläutert wurden.

Was die Art der Darstellung und Gliederung des Stoffes anbelangt, so konnte es nicht zweifelhaft sein, daß dieselbe auf den einschlägigen Lehren der physikalischen Chemie fußen müsse. Diesen, insbesondere den Eigenschaften binärer Systeme, ist darum zunächst ein umfangreiches Kapitel gewidmet. Die verschiedenen Untersuchungsmethoden durften, trotzdem es an ausgezeichneten Arbeiten über die Theorie und Praxis des fraglichen Gebietes keineswegs fehlt — es sei nur an Goerens, Heyn und Ruer erinnert — nicht unerwähnt bleiben, weil die Kenntnis der Anwendbarkeit und des Genauigkeitsgrades dieser Methoden für eine richtige Bewertung der erlangten Resultate unerläßlich ist. Daran schließt sich eine eingehende Darstellung des bezüglich der binären Legierungen vorliegenden Materials, sowie ein kurzer Blick auf die ternären Legierungen. Den Legierungen des Eisens mit Kohlenstoff und des Kupfers mit Zinn und Zink gebührte nicht so sehr im Hinblick auf ihre wirtschaftliche Bedeutung, als vielmehr wegen der zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen, die mit Bezug auf dieselben vorliegen und noch keineswegs abgeschlossen sind, ein besonderes Kapitel. In einem Schlußkapitel endlich sind die wichtigsten Arbeiten über die mechanischen und thermischen Eigenschaften, den elektrischen Leitungswiderstand, das magnetische und elektromotorische Verhalten der Legierungen zusammengefaßt.

Besonderen Dank schuldet der Verfasser der Verlagsbuchhandlung für ihr Entgegenkommen hinsichtlich der Ausstattung des Buches mit Abbildungen.

Perugia, Oktober 1909.

B. Dessau.

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Vorwort	V
Inhaltsverzeichnis	VII
I. Einleitung	1
II. Allgemeines über Zweistoffsysteme	2
§ 1. Heterogene Gleichgewichte	3
§ 2. Gegenseitige Löslichkeit zweier Stoffe	13
§ 3. Erkaltungs- u. Erwärmungskurven. Schmelzdiagramme eines Zweistoffsystems ohne chemische Verbindungen und polymorphe Umwandlungen, mit vollständiger Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen, vollständiger Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande	18
§ 4. Die Komponenten des Systems bilden miteinander eine unzerstet schmelzbare chemische Verbindung, die im kristallisierten Zustande mit den Komponenten nicht mischbar ist	27
§ 5. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung	31
§ 6. Die Komponenten des Systems bilden keine chemische Verbindung, sind aber sowohl im flüssigen wie im kristallisierten Zustande in allen Verhältnissen mit- einander mischbar	36
§ 7. Die Komponenten sind im kristallisierten Zustande schon bei der Schmelztemperatur nur beschränkt in- einander löslich	43
§ 8. Beschränkte Mischbarkeit im flüssigen Zustande	54
§ 9. Polymorphe Umwandlungen	59
III. Untersuchungsmethoden	64
§ 1. Thermische Analyse	64
§ 2. Metallographie	75
§ 3. Dilatometrische und kalorimetrische Methoden	85

	Seite
IV. Binäre Legierungen	87
§ 1. Legierungen ohne chemische Verbindung der Kom- ponenten	87
§ 2. Binäre Legierungen mit Verbindungen	101
§ 3. Verbindungsfähigkeit und Isomorphismus der Metalle	124
V. Ternäre Legierungen	127
VI. Die gewerblich wichtigsten Legierungen	137
§ 1. Eisen und Kohlenstoff	137
§ 2. Legierungen des Kupfers	160
VII. Die physikalischen Eigenschaften	176
§ 1. Mechanische und thermische Eigenschaften	176
§ 2. Elektrische Leitfähigkeit	188
§ 3. Der Magnetismus der Legierungen	199
§ 4. Elektrolytische Lösungstension und elektromotorische Kraft	204
Alphabetisches Register	207

I. Einleitung.

Als *Legierung* bezeichnet man gemeinhin ein aus der gegenseitigen Lösung verschiedener Metalle hervorgegangenes Erzeugnis. Diese Definition erweist sich jedoch sofort als zu eng gefaßt, insofern unter die Legierungen auch Vereinigungen von Metallen mit gewissen nichtmetallischen Stoffen gerechnet werden, wenn nur die metallische Eigenart des Ganzen gewahrt bleibt. Dahin gehören nicht allein Vereinigungen unzweifelhaft metallischer Stoffe mit manchen Elementen, wie Antimon und Wismut, die im gewöhnlichen Leben als Metalle gelten, in ihrem chemischen Verhalten aber den Nichtmetallen näher stehen, sondern vor allem sämtliche Eisenerzeugnisse der Großindustrie, die, wenn auch geringe, aber für die Eigenschaften des Produktes ungemein wesentliche Mengen Kohlenstoff enthalten und deshalb füglich als Legierungen von Eisen mit Kohlenstoff oder mit etwaigen Eisen-Kohlenstoffverbindungen gelten dürfen.

Andererseits soll mit dem Worte Lösung nicht etwa eine Auffassung der Legierungen im Sinne dieses physikalischen Begriffs vorweggenommen sein. Dasselbe weist lediglich auf die übliche Herstellung der Legierungen durch Einbringen eines oder mehrerer (fester oder geschmolzener) Metalle in ein anderes zuvor durch Wärme verflüssigtes, wenn schon auch hier die ursprüngliche Definition einer Erweiterung bedarf, da Legierungen auch durch Einwirkung von Metaldämpfen auf andere Metalle, durch Zusammenpressen von Pulvern unter starkem Druck und sogar ohne diesen durch innige Berührung bei genügend hoher, aber immerhin weit unter dem Schmelzpunkt der betreffenden Stoffe liegenden Temperaturen erhalten werden. Die gegenseitige Durchdringung ist selbst in diesem letzteren Falle keineswegs auf die unmittelbare Nähe der einander berührenden Flächen beschränkt,

sondern erstreckt sich bei genügender Zeitdauer des Vorganges ganz nach Art der Diffusion von Flüssigkeiten bis in beträchtliche Tiefen. Wiederum ist es das Eisen, das in der Aufnahme von Kohlenstoff bei dem sogenannten Zementierungsverfahren einen praktisch ungemein wichtigen Beleg hierfür bietet.

Die oben gegebene Definition des Begriffes Legierung mag darum als Wegweiser beim Betreten des zu durchforschenden Gebietes aufgefaßt werden, nicht aber als eine Schranke, die dasselbe streng gegen Nachbargebiete abschließen soll.

Die Legierungen spielen im praktischen Leben eine überaus wichtige Rolle, ja man kann sagen eine weit wichtigere als die reinen Metalle. Reines Eisen ist, wie schon angedeutet, in der Technik so gut wie unbekannt, während in verschiedenem Grade kohlenstoffhaltige Eisensorten nicht allein zu den wichtigsten Trägern des heutigen Kulturlebens gehören, sondern zum Teil schon seit alten Zeiten eine ausgedehnte Verwendung gefunden haben. Noch älter sind Legierungen des Kupfers, die bei den orientalischen Völkern des Altertums, bei den Griechen und Römern als Erz bekannt und geschätzt waren, als Bronze einem Hauptzeitalter der europäischen Vor- und Frühgeschichte Namen und Gepräge verliehen haben. Bis in die neueste Zeit bildete aber die Herstellung von Legierungen mit bestimmten Eigenschaften ausschließlicly einen Gegenstand empirischer Erfahrung. Erst die in den letzten Jahrzehnten gelungene Großfabrikation von Aluminium, Nickel und anderen Metallen, die den Kreis der technisch in Betracht kommenden Legierungen bedeutend erweiterte, und gleichzeitig damit das Aufblühen der physikalischen Chemie hat auch der wissenschaftlichen Erforschung der Legierungen einen neuen Antrieb gegeben. Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen hat sich in der Metallographie zu einem vollständigen Verfahren entwickelt, das die Eigenschaften eines Materials aus seinem Aussehen unter dem Mikroskop erkennen lehrt, und die Ergebnisse der zahlreichen Arbeiten der letzten Jahrzehnte über die Bedingungen des Gleichgewichts und der Umwandlungen in heterogenen Systemen haben auf die Eigenschaften der Legierungen und ihren Zusammenhang mit den Vorgängen während der Entstehung derselben und mit der chemischen Zusammensetzung ein neues Licht geworfen. Eine wissenschaftliche Darstellung unserer Kenntnisse von den Le-

gierungen hat daher von den Lehren der physikalischen Chemie, insbesondere von dem Verhalten heterogener Systeme bei Änderungen des Wärmeinhalts, ihren Ausgang zu nehmen.

II. Allgemeines über Zweistoffsysteme.

§ 1. **Heterogene Gleichgewichte.** Als ein System von Körpern oder kurzweg als ein System soll im folgenden eine räumlich begrenzte und gegen nicht gewollte und nicht lenkbare Einwirkungen von außen abgeschlossene Ansammlung von Materie bezeichnet werden. Innerhalb eines solchen Systems können chemische Prozesse oder Veränderungen physikalischer Natur, allgemein gesagt Umwandlungen, vor sich gehen, sei es durch gewollte Einwirkungen von außen, sei es infolge chemischer oder physikalischer Kräfte, die innerhalb des Systems selbst ihren Ursprung haben. Fehlen diese letzteren oder heben ihre Wirkungen sich gegenseitig auf, so bleibt der Zustand des nach außen abgeschlossenen Systems beliebig lange unverändert, und man sagt, dasselbe befinde sich im Gleichgewicht. Doch darf aus dem Fehlen ohne weiteres in die Augen fallender Veränderungen noch nicht auf das Bestehen eines Gleichgewichtszustandes geschlossen werden, denn in vielen Fällen verläuft eine Änderung, die bei hoher Temperatur sich in sehr kurzer Zeit einstellt, bei gewöhnlicher Temperatur lediglich zu langsam, um bemerkt zu werden: die Umwandlungsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Temperatur und bei gewöhnlicher Temperatur praktisch, aber nicht streng gleich Null. Solche Fälle, obschon gerade bei den technisch wichtigen Legierungen ungemein häufig, sollen zunächst von der Betrachtung ausgeschlossen werden; wo im folgenden vom Gleichgewicht die Rede ist, wird dasselbe, wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil bemerkt ist, als unbegrenzt lange existenzfähig angenommen.

Im Gleichgewicht befindliche Systeme sind z. B. Mischungen von Gasen und Dämpfen; die wässrige Lösung eines Salzgemisches; die wässrige Lösung eines Salzes und das aus ihr ausgeschiedene Eis oder Salz; eine teilweise verflüssigte Metallmasse; zwei übereinander gelagerte, nicht vollständig mischbare

Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischen Gewicht; Wasser, Eis und Dampf; ein teilweise geschmolzenes Konglomerat mehrerer fester Stoffe usw.

Die Verschiedenartigkeit dieser Beispiele springt ohne weiteres in die Augen. Wir finden unter denselben homogene Systeme, wie Gasgemische, Lösungen usw., die in allen ihren mechanisch voneinander isolierbaren Teilen die gleiche chemische Zusammensetzung und die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften aufweisen, sowie inhomogene oder heterogene Systeme, bei denen dies nicht der Fall ist und die ein Nebeneinanderbestehen mehrerer homogener Systeme repräsentieren. Nach Gibbs bezeichnet man diese koexistierenden gasförmigen, flüssigen oder festen Zustände als Phasen des heterogenen Systems, und wenn die Koexistenz der Phasen ebenso wie jede einzelne Phase in sich vollkommen stabil ist, spricht man von heterogenem Gleichgewicht, während die Unveränderlichkeit eines aus einer einzigen Phase gebildeten Systems einen Fall homogenen Gleichgewichts darstellt.

Bei umkehrbaren (reversiblen) Vorgängen unterliegt das Bestehen des Gleichgewichts keinem Zweifel. So bietet z. B. eine Mischung von Äthylalkohol und Essigsäure in molekularen Verhältnissen und das aus ihnen gebildete Äthylacetat einen Fall homogenen Gleichgewichts. Denn ebenso wie aus dem Alkohol und der Säure unter Wasserabspaltung der zusammengesetzte Ester entsteht, so tritt umgekehrt, wenn man diesen letzteren mit Wasser zusammenbringt, Zerfall desselben in Alkohol und Säure ein, und die Erfahrung lehrt, daß die Reaktion weder in dem einen noch in dem anderen Sinne vollständig, d. h. bis zum Verbrauch eines der reagierenden Stoffe, sondern nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustande verläuft, der im vorliegenden Falle erreicht ist, wenn auf je 1 Mol. Alkohol und Essigsäure je 2 Mol. Äthylacetat und Wasser kommen. Einen Fall heterogenen Gleichgewichts bietet das Zusammenbestehen eines festen Metalls und seiner Schmelze bei der Schmelztemperatur. Man kann zu diesem Gleichgewicht sowohl von dem festen Körper ausgehend durch teilweise Verflüssigung oder von der Schmelze aus mittels Wärmeentziehung gelangen, und es ist überhaupt ein Charakteristikum dieser wirklichen oder gegenseitigen Gleichgewichte, daß sie von beiden Seiten her zu er-

reichen sind, während eine Umwandlung, die unter den gegebenen Bedingungen nur in einem Sinne, dabei aber so langsam verläuft, daß sie sich der Beobachtung entzieht, ein scheinbares oder falsches Gleichgewicht darstellt, dem kein bestimmter Endzustand entspricht. Im folgenden soll nur von wirklichen Gleichgewichten die Rede sein.

Für diese gilt nun vor allem die Bedingung, daß, ebenso wie in den gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Phasen, so auch innerhalb jeder einzelnen Phase für sich Gleichgewicht herrschen muß. In der Tat streben etwaige Druck- und Temperaturdifferenzen nach Ausgleich sowohl innerhalb der einzelnen Phasen wie innerhalb des ganzen Systems. Unterschiede in der Zusammensetzung sind wohl zwischen den verschiedenen Phasen eines Systems möglich — so z. B. braucht der aus einer Mischung flüchtiger Flüssigkeiten sich entwickelnde Dampf nicht die gleiche Zusammensetzung zu haben wie das Flüssigkeitsgemisch —, dagegen kann als einzelne Phase nur ein solcher Teil des Systems gelten, innerhalb dessen etwaige Unterschiede in der Zusammensetzung sich durch Diffusion ausgleichen.

Ferner ist das Gleichgewicht unabhängig sowohl von der Menge, mit der die einzelnen Phasen im System vertreten sind, wie von ihrer gegenseitigen Anordnung.

Der erste Teil dieses Satzes leuchtet für einfachere Fälle ohne weiteres ein; es ist z. B. für den Gleichgewichtszustand zwischen einem festen Körper und seiner Schmelze bei der Schmelztemperatur vollkommen gleichgültig, ob ein größerer oder geringerer Anteil des Ganzen geschmolzen ist. Allgemein läßt sich der erste Teil des Satzes durch die Erwägung begründen, daß das Gleichgewicht z. B. an der Berührungsfläche zweier Phasen zwar keineswegs auf dem Fehlen jeder Umwandlung, sondern auf der Gleichheit der gegenseitigen Umwandlungen beruht, daß aber bei der Kleinheit der Wirkungssphäre der Molekularkräfte, welche diese Umwandlungen veranlassen, nur die der Trennungsfläche unmittelbar benachbarten Moleküle, nicht jedoch die beliebig weit davon entfernten an dem Vorgange beteiligt sein können. Solange nicht einer der festen oder flüssigen Stoffe des Systems so weit zerteilt ist, daß an der Oberfläche desselben neben anderen Kräften auch Kapillarkräfte merklich ins Spiel kommen, ist darum das Gleichgewicht von dem Grade dieser

Zerteilung unabhängig, und es ist damit zugleich gesagt, daß eine Phase eines Systems keineswegs in allen ihren Teilen zusammenzuhängen braucht.

Der zweite Teil des obigen Satzes ergibt sich z. B. aus der Erfahrung, daß Schütteln eines Stoffgemisches die in demselben stattfindenden Reaktionen und Umwandlungen zwar beschleunigt, aber qualitativ nicht beeinflußt. Er wurde von Konowalow an Mischungen von Wasser und Äther nachgewiesen, die sich in eine gesättigte Lösung von Äther in Wasser und eine darüber lagernde gesättigte Lösung von Wasser in Äther scheiden, über der sich endlich noch, wenn in dem Gefäße freier Raum vorhanden ist, eine Mischung von Äther- und Wasserdampf bildet. Diese Dampfmischung hat, obschon sie nur mit der oberen Schicht in Berührung kommt, genau die gleiche Zusammensetzung wie das direkt aus einer gesättigten Lösung von Äther in Wasser entwickelte Dampfgemisch. Daß dies nicht anders sein kann, erkennt man sofort, wenn man sich die gesättigte Lösung von Äther in Wasser im unteren Teile und im einen Schenkel eines O-förmigen Rohres, die gesättigte Lösung von Wasser in Äther im anderen Schenkel und die obere Verbindung beider Schenkel von dem Dampfgemisch erfüllt denkt, das jetzt offenbar über beiden Flüssigkeiten die gleiche Zusammensetzung haben muß.

Aus dem bisher Gesagten ist ersichtlich, daß es, um den Zustand eines Systems eindeutig zu definieren, vor allem der Angabe der in jeder einzelnen Phase vorhandenen unabhängigen Bestandteile oder Komponenten bedarf. Die Wahl dieser Komponenten scheint nun auf den ersten Blick der Willkür großen Spielraum zu lassen, da es nicht ohne weiteres klar ist, ob z. B. bei der Dissoziation von CaCO_3 in CaO und CO_2 nur diese beiden letzteren Stoffe oder auch die Verbindung beider, die unzweifelhaft eine besondere Phase bildet, gleichzeitig als besondere Komponenten zu gelten haben. Indessen ist die für das Folgende wesentliche Forderung, daß als Komponenten nur die Mindestzahl der für den Aufbau des Systems notwendigen Stoffe gewählt werden darf, durch die Bedingung der gegenseitigen Unabhängigkeit der Bestandteile gewährleistet. In dem erwähnten Beispiele sind deshalb nur zwei von den drei Bestandteilen derselben als Komponenten zu betrachten, da bei gegebener Temperatur immer ein bestimmter Bruchteil des gesamten CaCO_3

dissoziiert, also durch die Kenntnis der Menge von CaO und CO_2 , auch diejenige des unzersetzten CaCO_3 , vollkommen bestimmt ist. Dagegen haben in einem Gemische von Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur die sämtlichen genannten Stoffe als Komponenten zu gelten, weil die Mischung keinen Gleichgewichtszustand in dem Sinne repräsentiert, daß etwa die Menge des Wasserstoffs oder Sauerstoffs in einem bestimmten Verhältnis zu derjenigen des Wasserdampfes stehen müßte. Andererseits ist die Zahl der als Komponenten zu betrachtenden Stoffe nach unten hin durch die Bedingung begrenzt, daß durch Variation der Quantität der Komponenten jede mögliche Änderung in der Zusammensetzung der Phasen des betrachteten Systems stattfinden könne.

Auf grund dieser Bedingungen bezeichnet z. B. Konowalow als Komponenten diejenigen Bestandteile eines Systems, welche aus einer Phase in eine andere auf dem Wege eines umkehrbaren Prozesses übergehen können. Andere Autoren geben hiervon etwas abweichende Definitionen, und es ist nicht zu verkennen, daß die unzweideutige Feststellung des Begriffes der Komponenten einige Schwierigkeiten bietet. Zum Glück liegen indessen diese letzteren mehr auf theoretischem Gebiete, während betreffs der praktisch ausschlaggebenden Frage nach der richtigen Zahl der Komponenten nur selten ein Zweifel obwalten kann. Besonders einfache Verhältnisse bieten in dieser Beziehung die Legierungen, so daß wir nicht länger bei diesem Punkte zu verweilen brauchen.

Außer der Kenntnis der Zahl der Phasen, der in jeder von ihnen vorhandenen Komponenten und des Prozentgehaltes oder der Konzentration dieser letzteren in den verschiedenen Phasen bedarf es, um den Zustand eines Systems eindeutig zu definieren, noch der Angabe und quantitativen Bestimmung sämtlicher in demselben wirksamen physikalischen Faktoren, also der Temperatur, des Druckes, des Einflusses der Schwere und der Kapillarität, sowie etwaiger osmotischer, elektrischer und magnetischer Kräfte usw. Die drei letzteren brauchen jedoch nur bei Vorgängen besonderer Art berücksichtigt zu werden, dasselbe gilt von der Kapillarität, während der Einfluß der Schwere außer bei geologischen Problemen überhaupt vernachlässigt werden darf. Als Gleichgewichtsfaktoren bleiben daher neben den Konzentrationen nur Druck und Temperatur übrig.

Unter dieser Voraussetzung wird die Zahl der Veränderungsmöglichkeiten oder der Freiheitsgrad eines beliebigen Systems durch die von Gibbs 1876 aufgestellte Phasenregel bestimmt. Danach ist der Freiheitsgrad F eines im Gleichgewicht befindlichen Systems aus r Phasen mit n Komponenten gleich der Differenz zwischen der um 2 vermehrten Zahl der Komponenten und der Zahl der Phasen:

$$F = n + 2 - r.$$

Der von Gibbs gegebene Beweis seines Satzes stützt sich auf thermodynamische Betrachtungen; ein elementarer Beweis läßt sich aber nach Riecke und Nernst folgendermaßen erbringen. Unter den r Phasen des Systems wird es wenigstens eine geben, in der sämtliche n Komponenten nebeneinander vortreten sind; ja man darf, sofern man die wenn auch minimale Flüchtigkeit, die selbst bei festen Körpern vorhanden ist, ferner geringe Löslichkeitsgrade usw. in Betracht zieht, sogar annehmen, daß das gleiche auch für alle Phasen des Systems gilt. Zwischen den Konzentrationen c_1, c_2, \dots, c_n der n Komponenten in einer beliebigen Phase und dem Druck p und der Temperatur T des Systems besteht dann eine Beziehung

$$\Phi(c_1, c_2, \dots, c_n, p, T) = 0,$$

welche jede dieser Größen in eindeutiger Weise mit den übrigen verknüpft und demgemäß aussagt, daß eine Änderung irgend einer von denselben bestimmte Änderungen aller übrigen mit sich bringt. Entsprechende Gleichungen gelten für sämtliche Phasen, und da die Zahl der letzteren r , die Zahl der Veränderlichen $n + 2$ beträgt, so ist offenbar der Gleichgewichtszustand des Systems eindeutig festgelegt, d. h. nur bei bestimmten Werten der Temperatur, des Druckes und der einzelnen Konzentrationen möglich, wenn

$$r = n + 2$$

ist, während eine Differenz zwischen $n + 2$ und r , d. h. zwischen der Anzahl der Variablen und der Anzahl der Gleichungen, ein Maß abgibt für den Grad der Unbestimmtheit des Gleichgewichts oder für die Veränderungsmöglichkeiten des Systems.

Im ersteren Falle ($r = n + 2$) wird das System als non-variant bezeichnet und befindet sich in absolutem Gleichgewicht; seinem Zustand entspricht in einer die Änderungen

der verschiedenen Variablen miteinander verknüpfenden graphischen Darstellung ein multipler, d. h. den betreffenden Kurven gemeinsamer Punkt. Ist $r = n + 1$, so kann bei gegebener Zusammensetzung des Systems nur eine der beiden Größen p und T willkürlich variiert werden, die andere ist dann eine völlig bestimmte Funktion der ersten. Das System heißt dann *monovariant*, sein Zustand wird als vollständiges oder, da das System ja in diesem Falle aus mindestens zwei Phasen besteht, als vollständiges heterogenes Gleichgewicht bezeichnet. Zufuhr oder Entziehung von Wärme bei konstant gehaltenem Druck bewirkt in diesem Falle Änderungen nur in der Menge, nicht aber in der Zusammensetzung der einzelnen Phasen, und die Temperatur bleibt so lange konstant, bis eine der vorhandenen Phasen vollständig aufgezehrt ist; es findet eine sogenannte *nackte Reaktion* statt.

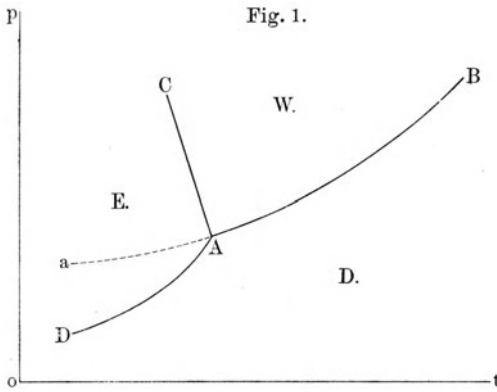
Ist endlich $r = n$ oder $r < n$, so können sowohl p als T , im letzteren Falle auch eine oder mehrere von den die Zusammensetzung der Phasen bestimmenden Größen willkürlich gewählt werden; das System heißt *di-, tri- oder allgemein plurivariant*, und sein Zustand wird als unvollständiges heterogenes Gleichgewicht bezeichnet. Zufuhr oder Entziehung von Wärme bewirkt bei derartigen Systemen Änderungen in der Zusammensetzung wenigstens einer der Phasen. Allgemeine quantitative Gesetze bezüglich der Änderungen im Gleichgewichtszustand bei Verschiebung von p oder T lassen sich hier nicht aufstellen; wohl aber gelten für die plurivarianten ebenso wie für die mono- und nonvarianten Systeme zwei Gesetze qualitativer Natur, von denen das eine zuerst von van't Hoff, das andere von Le Chatelier formuliert wurde und die sich folgendermaßen zusammenfassen lassen: Jedes Gleichgewicht verschiebt sich bei Erhöhung

{der Temperatur}	} nach der Seite desjenigen Systems, das unter
{des Druckes}	
{Wärmeabsorption}	} entsteht.
{Volumverminderung}	

Einige Beispiele mögen dazu dienen, die verschiedenen Gleichgewichtszustände zu erläutern.

Eine Komponente in nur einer Phase, z. B. irgend ein einheitlicher fester, flüssiger oder gasförmiger Körper, repräsentiert stets ein unvollständiges Gleichgewicht, da wir bei demselben p und T

beliebig ändern können. Dagegen befindet sich eine einheitliche Kristallart in Berührung mit ihrer Schmelze, z. B. Eis in Berührung mit Wasser, in vollständigem Gleichgewicht, da $n = 1$ und $r = 2$ ist; das System ist monovariant. Demgemäß ist es nicht möglich, die Gleichgewichtstemperatur (Schmelzpunkt) ohne gleichzeitige Änderung des Druckes zu verschieben, während bei Zufuhr oder Entziehung von Wärme unter konstantem Druck die Temperatur so lange konstant bleibt, bis im ersten Falle die feste, im zweiten die flüssige Phase verschwunden ist. Ziehen wir außer Eis und Wasser auch die gasförmige Phase derselben Komponente, den Wasserdampf, in Betracht, so wird $r = 3$, während $n = 1$ bleibt; das System ist nonvariant, das Gleichgewicht absolut.



In der Tat können Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf nur unter dem Drucke des Wasserdampfes bei diesem Druck entsprechende Schmelztemperatur des Eises ($p = 4,6 \text{ mm Hg}$, $T = + 0,0076^\circ$) nebeneinander bestehen.

In Fig. 1 sind diese Verhältnisse zur Darstellung gebracht. AB , die Grenzkurve Wasser—Dampf, gibt den Druck des gesättigten Wasserdampfes als Funktion der Temperatur, oder mit anderen Worten die Änderung, die der Gleichgewichtsdruck zwischen Wasser und Wasserdampf bei Änderung der Temperatur erleidet; AD ist die entsprechende Gleichgewichtskurve für die Berührung von Dampf und Eis; AC endlich, die Gleichgewichtskurve Wasser—Eis, gibt die Verschiebung des Schmelzpunktes mit dem Drucke oder den Druck, unter dem Eis und Wasser nebeneinander existenzfähig sind, als Funktion der Temperatur. Jede der drei Kurven repräsentiert somit ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht zwischen zwei Phasen. (Die Verlängerung Aa der Kurve BA in das Gebiet des Eises gehört dem unterkühlten

Wasser an, also einem Zustande des Systems, der in bezug auf die feste Phase labil ist.) Der Tripelpunkt oder Übergangspunkt A endlich, in dem die Gleichgewichtskurven zusammentreffen, kennzeichnet den Betrag von p und T für das absolute Gleichgewicht zwischen den drei Phasen Eis—Wasser—Dampf.

Einen Fall unvollständigen heterogenen Gleichgewichts bietet eine wässrige Salzlösung in Berührung mit der festen Phase. Es ist hier $n = 2$ (H_2O und Salz), ebenso $r = 2$, das System ist also divariant. In der Tat scheidet sich, wie bekannt, beim Erstarren einer verdünnten wässrigen Salzlösung zunächst reines Eis aus, wodurch die Lösung konzentrierter wird und der Erstarrungspunkt oder mit anderen Worten die Gleichgewichtstemperatur zwischen den beiden Phasen beständig sinkt, während umgekehrt eine Temperaturerhöhung nur gemeinsam mit dem (von Wärmeverbrauch begleiteten) Übergang von H_2O aus der festen in die flüssige Phase stattfinden kann. Andererseits kristallisiert aus einer konzentrierten Lösung das reine Salz, und die Gleichgewichtstemperatur sinkt auch in diesem Falle. Erst wenn durch Ausfrieren des reinen Eises bzw. durch Auskristallisieren des reinen Salzes die Konzentration des Salzes in der Lösung auf einen bestimmten Betrag angewachsen bzw. gesunken ist, kristallisieren bei weiterer Wärmeentziehung H_2O und Salz gleichzeitig in demselben Verhältnis, in dem sie auch in der Lösung vorhanden sind, sie bilden ein als Kryohydrat oder Eutektikum bezeichnetes Konglomerat. Das System besteht jetzt aus drei Phasen (festes H_2O , festes Salz, Lösung) mit zwei Komponenten, ist also monovariant, und demgemäß bleibt die Temperatur während der Ausscheidung des Eutektikums unverändert.

Was nun den Zustand und die mögliche Zahl der am Aufbau eines Systems beteiligten Phasen anbelangt, so ist wegen der vollkommenen Mischbarkeit der Gase und Dämpfe niemals mehr als eine einzige gasförmige Phase vorhanden. Dagegen sind Flüssigkeiten keineswegs immer und in allen Verhältnissen ineinander löslich, ebenso braucht bei festen Körpern die gegenseitige Löslichkeit, d. h. die Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, überhaupt nicht oder nur bis zu einem gewissen Grade zu bestehen, daher ist die Zahl der flüssigen und festen Phasen an und für sich keiner Beschränkung unterworfen. Die Zahl der

möglichen festen Phasen wächst ferner durch die nach den Untersuchungen von Lehmann, H. Le Chatelier und Tammann ungemein häufige Erscheinung der Polymorphie, d. i. durch die Eigenschaft eines und desselben Stoffes, in verschiedenen Formen zu kristallisieren. Von diesen ist entweder unterhalb einer bestimmten Temperatur nur die eine, als α -Form bezeichnete, oberhalb dieser Temperatur nur die andere, die β -Form, in stabilem Zustande existenzfähig, und bei jener Temperaturgrenze, der Umwandlungstemperatur, bei der die zwei Formen miteinander im Gleichgewicht stehen, wandelt sich, je nachdem Wärme zugeführt oder entzogen wird, die α - in die β -Form um oder umgekehrt. Oder eine bestimmte Form ist bei allen Temperaturen die stabile, während die anderen Formen unter allen Umständen weniger stabil sind und daher bei jeder Temperatur in jene übergehen können. Die Erscheinung der umkehrbaren oder reversiblen Umwandlung bezeichnet Lehmann als Enantiotropie, die nicht umkehrbare als Monotropie; der Vorgang der Umwandlung ist je nach seiner Richtung, ebenso wie das Schmelzen und Kristallisieren, mit dem Verbrauch oder Freiwerden eines Wärmebetrages verbunden, der zwar in der Regel gering ist, mitunter aber auch sehr beträchtlich sein kann und in diesem Falle ein wertvolles Merkmal zur Kennzeichnung des Vorganges liefert.

Während bei den Vorgängen in einer gasförmigen Phase und insbesondere beim Entstehen oder Verschwinden derselben bedeutende Volumänderungen in Betracht kommen, finden solche beim Schmelzen oder Kristallisieren oder bei polymorphen Umwandlungen fester Stoffe nur in geringem Maße statt. Nach der aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie abgeleiteten, für jede Art von Umwandlung gültigen Gleichung

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dp} = \frac{V}{Q},$$

in welcher V die mit der Umwandlung verbundene Volumzunahme, Q die dabei absorbierte Wärmemenge, T die Umwandlungstemperatur und p den Druck bei derselben bezeichnen, ist somit die Siede- oder die Sublimationstemperatur eines Stoffes in hohem Maße vom Druck abhängig, während derselbe auf die gegenseitigen Umwandlungen fester und flüssiger Phasen nur

einen geringfügigen Einfluß hat. Darin liegt eine charakteristische Eigentümlichkeit des Verhaltens von Systemen, deren sämtliche Komponenten sich im flüssigen oder festen, nicht aber im gasförmigen Zustande befinden. Für solche Systeme hat van't Hoff den besonderen Namen kondensierte Systeme vorgeschlagen. Dieselben nehmen in der Tat eine Sonderstellung ein, da es bei ihnen praktisch kaum in Betracht kommt, ob sie unter Atmosphärendruck oder unter einem nicht zu weit davon abweichenden Druck stehen. Der Druck darf also als konstant angenommen werden, und unter den Freiheitsgraden des Systems kommen somit etwaige Druckänderungen nicht in Betracht. Da andererseits aus der Zahl der möglichen Phasen auch eine, nämlich die Gasphase, ausscheidet, so lautet die Phasenregel für diesen Fall:

$$F = n + 1 - r.$$

Im folgenden werden wir uns ausschließlich mit kondensierten Systemen, und zwar mit solchen, bei denen die Zahl der Komponenten zwei beträgt, also mit binären Systemen zu beschäftigen haben.

§ 2. **Gegenseitige Löslichkeit zweier Stoffe.** Wir wollen nun das Verhalten zweier Stoffe *A* und *B* betrachten, die keine chemische Verbindung miteinander eingehen und in flüssigem Zustande miteinander in Berührung gebracht werden. Es liegen drei Möglichkeiten vor: 1. *A* vermag nichts von dem Stoffe *B* und *B* vermag nichts von *A* aufzunehmen, die beiden Stoffe sind ineinander vollkommen unlöslich und lagern sich nach dem beiderseitigen spezifischen Gewicht als gesonderte Schichten übereinander. 2. Es besteht vollkommene gegenseitige Löslichkeit, die beiden Stoffe bilden also, in welchem Mengenverhältnis sie auch zusammengebracht werden mögen, nach genügender Zeit oder wenn man die gegenseitige Durchdringung durch Rühren oder Schütteln befördert, eine einzige homogene Flüssigkeit. 3. Bei der herrschenden Temperatur vermag *A* eine gewisse Menge, aber nicht mehr als diese, von dem Stoffe *B*, und ebenso vermag *B* nicht mehr als eine gewisse Menge von *A* aufzunehmen; es besteht unvollständige gegenseitige Löslichkeit, und man erhält wie im ersten Falle zwei übereinandergelagerte Schichten, von denen aber diesmal die eine eine gesättigte Lösung von *B* in *A*, die andere eine ebensolche von *A* in *B* repräsentiert.

Da im allgemeinen die Löslichkeiten mit steigender Temperatur wachsen, so läßt sich annehmen, daß man bei genügender Temperaturerhöhung, falls nur die betreffenden Stoffe dieselbe zulassen, stets von Fall 3 zu Fall 2 gelangen wird, während man andererseits dem Fall 1, der ja im Grunde genommen nur die untere Grenze des Falles 3 repräsentiert, bei fortschreitender Temperaturniedrigung immer näher kommen kann — vorausgesetzt allerdings, daß weder die Mischung, noch eine ihrer Komponenten vorher erstarrt.

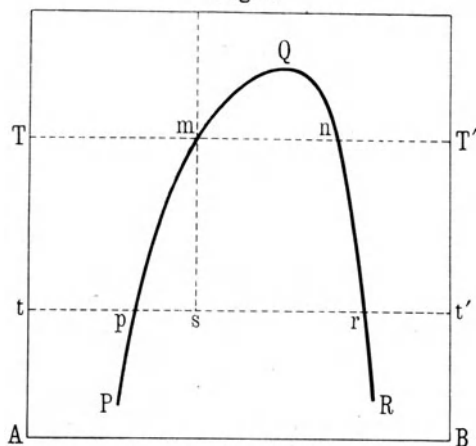
Der Fall 2 wurde früher in der Weise aufgefaßt, daß man bei einer gegebenen Temperatur von dem reinen Stoffe *A* ausging und demselben steigende Mengen von *B* zugesetzt dachte bis die Grenze der Aufnahmefähigkeit des Stoffes *A* für den Stoff *B* erreicht, also eine bei der betreffenden Temperatur gesättigte Lösung von *B* in *A* hergestellt war. Ebenso mußte man aber, von dem reinen Stoff *B* ausgehend, zu einer bei der gleichen Temperatur gesättigten Lösung von *A* in *B* gelangen, und da die beiderseitigen Löslichkeiten mit der Temperatur zunehmen, bei einer gewissen Temperatur also einander begegnen, so ist es offenbar willkürlich, je nach den Mengenverhältnissen *A* oder *B* als Lösungsmittel und *B* oder *A* als gelösten Stoff anzusehen, anstatt den einen wie den anderen Zustand einfach als eine Mischung von *A* und *B*, den hier charakterisierten Fall 3 als unvollständige wechselseitige Mischbarkeit aufzufassen. Fall 1 repräsentiert dann die vollständige Nichtmischbarkeit, Fall 2 die vollständige gegenseitige Mischbarkeit.

Die Notwendigkeit dieser Auffassung tritt noch klarer hervor, wenn man die Zusammensetzung der verschiedenen Mischungen von *A* und *B* wie in Fig. 2 durch die Abszissenwerte eines Koordinatensystems darstellt, wobei der Nullpunkt den reinen Stoff *A*, die Zahl 100 den reinen Stoff *B* und eine dazwischen liegende Zahl, z. B. 37, eine Konzentration von 37 Proz. *B* oder die Anwesenheit von *B* und *A* im Verhältnis von 37:63 in der Mischung bedeutet, während die Ordinaten den Temperaturen proportional sind. Auflösung von *B* in *A* ist bei einer Temperatur *t* nur möglich bis zu einer durch die Lage des Punktes *p* auf der Horizontalen *tt'* angegebenen Grenze, ebenso die Auflösung von *A* in *B* nur bis zu dem durch die Länge *rt'* bezeichneten Maximum. Verbindet man die Punkte, welche die beider-

seitigen Löslichkeiten bei den verschiedenen Temperaturen repräsentieren, miteinander, so erhält man zwei Kurvenzweige PQ und RQ , die bei dem ein bestimmtes Mischungsverhältnis und eine bestimmte Temperatur repräsentierenden Punkt Q kontinuierlich ineinander übergehen. PQR ist also die Löslichkeitskurve der Stoffe A und B . Durch sie wird das gesamte Feld der Mischungen von A und B in zwei Gebiete geteilt: das Gebiet außerhalb der Kurve gehört den ungesättigten Lösungen, die Kurve selbst kennzeichnet den Zustand der Sättigung, während das von der Kurve umschlossene Gebiet Mischungen repräsentiert, die bei den betreffenden Tem-

peraturen keiner stabilen Existenz als einheitliche Flüssigkeiten fähig sind. Vielmehr stellt sich, wenn man die beiden Stoffe in dem durch die Abszisse eines Punktes s innerhalb dieses Gebietes gekennzeichneten Verhältnis zusammenbringt, bei der durch die Ordinate von s gegebenen Temperatur t als stabiles

Fig. 2.



Gleichgewicht eine Spaltung in die zwei konjugierten gesättigten Mischungen her, deren Konzentrationen den Schnittpunkten p und r der durch s gezogenen Horizontalen mit der Kurve PQR entsprechen. Die relativen Mengen M_p und M_r der Phasen von den Konzentrationen p und r ergeben sich aus der Erwägung, daß der Gehalt an dem Stoffe B in beiden zusammen gleich demjenigen in der ursprünglichen Mischung s sein muß. Bezeichnet man die Menge dieser letzteren mit M , so besteht demnach, da die Konzentrationen durch die Abszissenwerte der betreffenden Punkte gekennzeichnet sind, die Gleichung:

$$M_p \frac{tp}{100} + M_r \frac{tr}{100} = M \frac{ts}{100},$$

oder da

$$M_p + M_r = M$$

ist,

$$M_p \cdot t p + (M - M_p) t r = M \cdot t s,$$

woraus sich

$$M_p = M \frac{r s}{p r}$$

und

$$M_r = M \frac{p s}{p r},$$

also

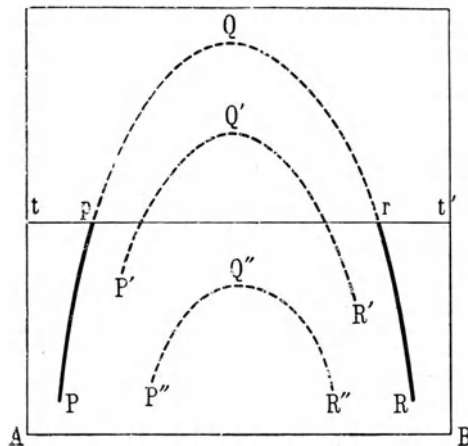
$$\frac{M_p}{M_r} = \frac{r s}{p r}$$

ergibt. Die Mengen der beiden Phasen stehen also zueinander im umgekehrten Verhältnis der Abstände der ihre Konzentrationen kennzeichnenden Punkte von demjenigen Punkte, welcher die Konzentration der ursprünglichen Mischung kennzeichnet. Es ist dies die sogenannte Hebelbeziehung.

Erwärmt man das aus den Quantitäten M_p und M_r der beiden Phasen p und r gebildete System, so verschieben sich, da die beiderseitigen Löslichkeiten mit der Temperatur steigen, die Zusammensetzungen und das Mengenverhältnis der beiden Phasen. Die relative Menge der an B reicheren Phase nimmt ab, die der anderen nimmt zu, bis bei einer Temperatur T , die durch den Schnittpunkt m der zur Temperaturachse parallelen Geraden sm mit der Kurve bestimmt ist, die erstere Phase vollständig aufgezehrt ist. Oberhalb dieser Temperatur bildet also die Mischung eine einzige homogene Flüssigkeit. Umgekehrt tritt, wenn man diese letztere von einer oberhalb T gelegenen Temperatur aus sich abkühlen läßt, von der Temperatur T ab eine Spaltung in die zwei Phasen m und n ein, deren Zusammensetzung und Mengenverhältnis von da ab längs der beiden Kurvenzweige QP und QR variiert. Allerdings ist es denkbar, daß in diesem Falle die Erscheinung der Unterkühlung auftritt, d. h. das System kann auch unterhalb der Temperatur T als einheitliche Flüssigkeit fortbestehen, doch wird dieser zu den sogenannten metastabilen Gleichgewichten gehörige Zustand schon durch geringfügige äußere Einwirkungen aufgehoben und in das stabile Gleichgewicht der beiden Phasen übergeführt.

Ganz wie bei Flüssigkeiten kann auch bei zwei festen oder kristallisierten Stoffen *A* und *B* von gegenseitiger Löslichkeit die Rede sein; man spricht von festen „isomorphen Mischungen“ und die verschiedenen Zustände lassen sich durch ein der Fig. 2 vollkommen entsprechendes Diagramm zur Darstellung bringen. Nur vollziehen sich die Zustandsänderungen, die durch Änderung der Gleichgewichtsbedingungen, also namentlich der Temperatur, verursacht werden, in festen Systemen ungleich langsamer als in flüssigen; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist oft so gering, daß sie praktisch gleich Null gesetzt werden darf. Wenn sich z. B. durch genügend langes Erhitzen eines festen Systems derjenige Gleichgewichtszustand hergestellt hat, welcher der hohen Temperatur entspricht, so kann der gleiche Zustand auch nach Abkühlung des Systems auf gewöhnliche Temperatur unbegrenzt lange ohne merkliche Veränderung bestehen bleiben. Besonders bei den technisch wichtigen Legierungen ist dieser Fall ungemein häufig; es darf aber nicht übersehen werden, daß derselbe kein wirkliches Gleichgewicht darstellt. Ferner sind die Löslichkeiten im festen Zustand im allgemeinen geringer und obschon sie auch hier mit der Temperatur zunehmen, kann die vollkommene Mischbarkeit häufig nicht erreicht werden, weil die beiden festen Phasen, aus denen sich das System zusammensetzt, in den flüssigen Zustand übergehen, noch bevor die Zusammensetzung beider die gleiche, die Mischbarkeit also vollständig geworden ist. Von der Löslichkeitskurve *PQR* (Fig. 3) sind also nur die bis zur Schmelztemperatur *tt'* reichenden Zweige *Pp* und *Rr* wirklich vorhanden, die im Falle vollkommener Nichtmischbar-

Fig. 3.



häufig; es darf aber nicht übersehen werden, daß derselbe kein wirkliches Gleichgewicht darstellt. Ferner sind die Löslichkeiten im festen Zustand im allgemeinen geringer und obschon sie auch hier mit der Temperatur zunehmen, kann die vollkommene Mischbarkeit häufig nicht erreicht werden, weil die beiden festen Phasen, aus denen sich das System zusammensetzt, in den flüssigen Zustand übergehen, noch bevor die Zusammensetzung beider die gleiche, die Mischbarkeit also vollständig geworden ist. Von der Löslichkeitskurve *PQR* (Fig. 3) sind also nur die bis zur Schmelztemperatur *tt'* reichenden Zweige *Pp* und *Rr* wirklich vorhanden, die im Falle vollkommener Nichtmischbar-

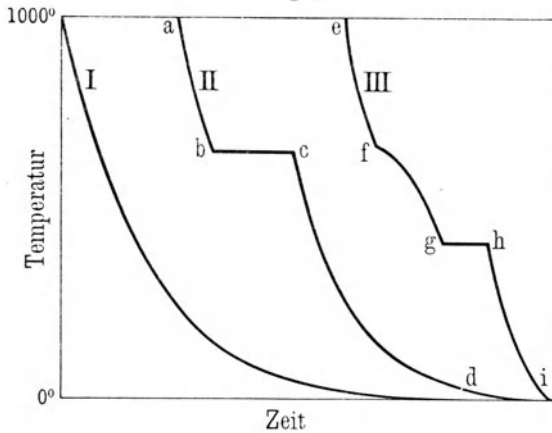
keit der festen Stoffe in die Vertikalen At und Bt' übergehen. An Stelle des oberhalb tt' gelegenen Teiles der Kurve PQR tritt die Löslichkeitskurve für die flüssigen Stoffe, die jedoch wegen der im allgemeinen stärkeren Mischbarkeit der Flüssigkeiten sich nicht direkt an Pp und Rr anschließt, sondern etwa wie $P'Q'R'$ gelagert ist. Von dieser Kurve wiederum entspricht nur der Teil oberhalb der Schmelztemperatur stabilen Zuständen; und wenn, wie dies auch der Fall sein kann, die Mischbarkeit der Flüssigkeiten schon bei der Schmelztemperatur vollkommen ist, so liegt die ganze Gleichgewichtskurve für die Flüssigkeiten wie $P''Q''R''$ unterhalb tt' in dem Gebiet des Festen und repräsentiert also Zustände, die, wenn überhaupt, nur als metastabile Gleichgewichte realisierbar sind.

§ 3. Erkaltungs- und Erwärmungskurven. Schmelzdiagramme eines Zweistoffsystems ohne chemische Verbindungen und polymorphe Umwandlungen, mit vollständiger Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen, vollständiger Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande. Änderungen der geschilderten Art in Flüssigkeiten und besonders in festen Systemen, ebenso polymorphe Umwandlungen dieser letzteren, ja sogar der Beginn des Schmelzens oder Kristallisierens entziehen sich, in der Regel der direkten Wahrnehmung. Sichere Anzeichen für dieselben ergeben sich jedoch zumeist aus der mit dem Vorgang verbundenen Entwicklung oder Absorption von Wärme, die ihrerseits wiederum in dem zeitlichen Verlauf der Temperaturänderungen des Systems zutage tritt, wenn man dasselbe in einer Umgebung von niedriger Temperatur erkalten oder in einer solchen von hoher Temperatur sich erwärmen läßt. Bei einem einheitlichen Stoff ist nach dem Newtonschen Erkaltungsgesetze die Geschwindigkeit der Temperaturabnahme in jedem Augenblick dem Temperaturüberschuß über die Umgebung proportional. Danach stellt Fig. 4 I den zeitlichen Verlauf der Temperaturabnahme eines einheitlichen Stoffes für eine Anfangstemperatur von 1000° unter der Voraussetzung dar, daß die Konvergenztemperatur, d. i. die konstante Temperatur der Umgebung, 0° beträgt und daß die innere Wärmeleitfähigkeit des Stoffes groß genug ist, um merkbare Temperaturdifferenzen

zwischen seinem Innern und seiner Oberfläche auszuschließen. Eine entsprechende Kurve würde man erhalten, wenn man die Temperaturzunahme des gleichen Stoffes in einer Umgebung von konstanter hoher Temperatur verfolgen wollte.

Eine bei einer Temperatur t eintretende Umwandlung, etwa der Übergang des Stoffes aus dem flüssigen in den festen Zustand, würde sich, da der Wärmeverlust, sobald die Temperatur t erreicht ist und die Kristallisation des Stoffes begonnen hat, während der Dauer dieser letzteren durch die freiwerdende Kristallisationswärme gedeckt wird, dadurch zu erkennen geben, daß die Temperatur eine gewisse Zeit hindurch konstant auf dem Werte t ver-

Fig. 4.



bleibt. Die Abkühlungskurve geht daher bei der Temperatur t unvermittelt in eine der Zeitachse parallele Gerade und aus dieser ebenso unvermittelt wieder in die dem Newtonschen Gesetz entsprechende Gestalt über. Dieser Verlauf der Kurve ist in Fig. 4 II dargestellt; die Periode konstanter Temperatur wird als Haltepunkt, ihre Dauer, die durch die Quantität und die latente Schmelzwärme des Stoffes bedingt ist und in der Länge der horizontalen Strecke bc zum Ausdruck kommt, als Dauer oder Länge des Haltepunktes bezeichnet. Das an denselben sich anschließende Kurvenstück cd , das die Erkaltung des fest gewordenen Stoffes zur Darstellung bringt, entspricht, wie schon gesagt, völlig der Erkaltungskurve ab des flüssigen Stoffes; nur fällt dasselbe, da die

Erkaltungsgeschwindigkeit der spezifischen Wärme umgekehrt proportional ist und diese bei einem Körper im festen Zustande kleiner zu sein pflegt als im flüssigen, in der Regel rascher ab als die Kurve der Flüssigkeit. Voraussetzung für die geschilderte Gestalt des Erstarrungsbildes ist wieder eine genügende Wärmeleitfähigkeit des erkaltenden Stoffes; ebenso muß Unterkühlung ausgeschlossen sein. Einen entsprechenden Verlauf zeigt auch die Erhitzungskurve und die gleichen Kurven ergeben sich für jede bei konstanter Temperatur stattfindende Umwandlung, also für alle Fälle des vollständigen heterogenen Gleichgewichtes.

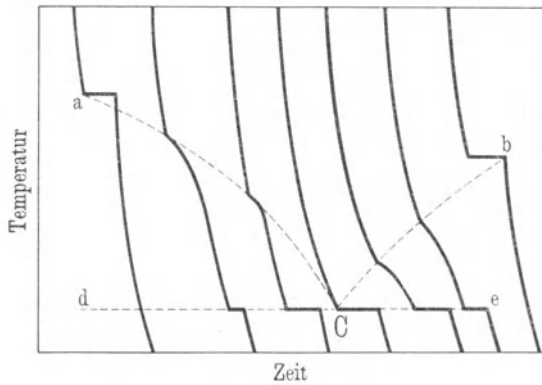
Anders dagegen beim unvollständigen heterogenen Gleichgewicht. Wir wollen eine flüssige Mischung zweier im flüssigen Zustande vollkommen mischbarer Stoffe *A* und *B* betrachten und vorerst annehmen, daß im kristallisierten Zustande völlige Nichtmischbarkeit zwischen denselben bestehe. In diesem Falle, und nur in diesem wird bekanntermaßen die Schmelztemperatur jeder der beiden Komponenten durch den Zusatz der anderen erniedrigt. Ferner soll zunächst nur eine geringe Menge von *B* in der flüssigen Mischung enthalten sein. Dann scheidet sich, wie bekannt, beim Beginn der Kristallisation zunächst nur reines *A* aus; dadurch wird aber die Mischung reicher an *B*, ihre Erstarrungstemperatur sinkt und die fortschreitende Kristallisation von *A* erfolgt nicht bei konstanter, sondern bei stetig sinkender Temperatur. Die bei dieser Kristallisation freiwerdende Wärme kann den Temperaturabfall (vorausgesetzt ist selbstverständlich eine genügend tiefe Konvergenztemperatur) nicht aufheben, sondern nur verlangsamen; und auch diese Wirkung nimmt mit dem Fortschreiten der Kristallisation, da die noch vorhandene Menge der flüssigen Phase immer geringer wird, stetig ab und die Temperatur sinkt immer rascher, um sich in ihrem Verlaufe mehr und mehr der Erkaltungskurve eines einheitlichen Stoffes zu nähern. Man erhält also das in Fig. 4 III dargestellte Bild des Erkaltungsvorganges. Ein Haltepunkt ist zunächst nicht vorhanden; die Temperatur der beginnenden Kristallisation ist durch einen Knick bei *f* gekennzeichnet, von dem aus die Temperatur längs des Kurvenstückes *fg* zuerst langsam, dann immer rascher abfällt. Dies dauert so lange bis durch die fortgesetzte Ausscheidung von *A* die Konzentration von *B* in der flüssigen Phase diejenige des Eutektikums erreicht hat, die Temperatur also auf

diejenige der eutektischen Kristallisation gesunken ist. Von diesem Moment an kann die Temperatur nicht weiter sinken; das System ist wieder monovariant geworden, *A* und *B* scheiden sich gleichzeitig als Eutektikum in demselben Verhältnis ab, in dem sie in der flüssigen Phase vorhanden sind, und die Temperatur bleibt konstant bis die Erstarrung vollendet ist. Die Abkühlungskurve Fig. 4 III zeigt also bei der Temperatur der eutektischen Kristallisation einen Haltepunkt *gh*, an den sich der reguläre Temperaturabfall *hi* des erstarrten Systems anschließt.

Bisher wurde angenommen, daß in der ursprünglichen Mischung nur eine geringe Menge des Stoffes *B* enthalten sei. Steigt die Konzentration dieses letzteren, so erfährt dadurch die Gestalt der Abkühlungskurve zunächst noch keine wesentliche Änderung. Nur beginnt, nach dem bekannten Gesetz der Schmelzpunktserniedrigung, die Ausscheidung des festen *A* bei tieferer Temperatur und der dieselbe kennzeichnende Knick ist weniger ausgeprägt, die Kurve fällt von demselben aus rascher ab, weil die Ausscheidung gleicher Mengen des Lösungsmittels (um für *A* diese Bezeichnung beizubehalten) die prozentische Zusammensetzung einer konzentrierteren Lösung in stärkerem Verhältnis ändert als den einer verdünnteren. Dagegen erfolgt die eutektische Kristallisation stets bei derselben Temperatur; aber die Menge des Eutektikums und dementsprechend die Dauer der Kristallisation und die Länge des Haltepunktes wächst proportional der Konzentration von *B* in der ursprünglichen Mischung. Bei einer Zusammensetzung dieser letzteren, die genau derjenigen des Eutektikums entspricht, fällt der Knick auf der Abkühlungskurve vollständig fort; die Temperatur sinkt nach dem Newtonschen Gesetz regelmäßig bis zur eutektischen Kristallisation, um während der Dauer derselben konstant zu bleiben und nach deren Abschluß wieder regelmäßig zu sinken. Das Abkühlungsbild ist also ganz dasselbe wie dasjenige einer einheitlichen Substanz, von der mithin eine eutektische Mischung auf diese Weise nicht zu unterscheiden ist. Bei weiterer Zunahme des Gehaltes an *B* kommt sodann wieder ein Knick zum Vorschein, der aber diesmal der Ausscheidung von reinem *B*, und zwar wie vorhin dem Beginn der Ausscheidung entspricht und bei um so höherer Temperatur und um so ausgeprägter einsetzt, je größer die Konzentration an *B* oder je ärmer die Mischung, die man jetzt als Lösung

von *A* in *B* auffassen kann, an dem gelösten Stoff ist. Mit dem Fortschreiten der Ausscheidung von *B* wächst natürlich die Konzentration und sinkt die Temperatur, bis das Verhältnis von *A* und *B* wieder dasjenige geworden ist, das in den zuvor betrachteten Fällen als das eutektische bezeichnet worden war. Nunmehr kristallisieren *A* und *B* wieder gleichzeitig, und zwar in demselben Verhältnis, in dem sie in der flüssigen Mischung vorhanden sind; die Kristallisation erfolgt demgemäß wieder bei konstanter Temperatur und kennzeichnet sich auf den Abkühlungskurven durch denselben Haltepunkt, dessen Länge, der Menge des Eutektikums entsprechend, proportional der Konzen-

Fig. 5.

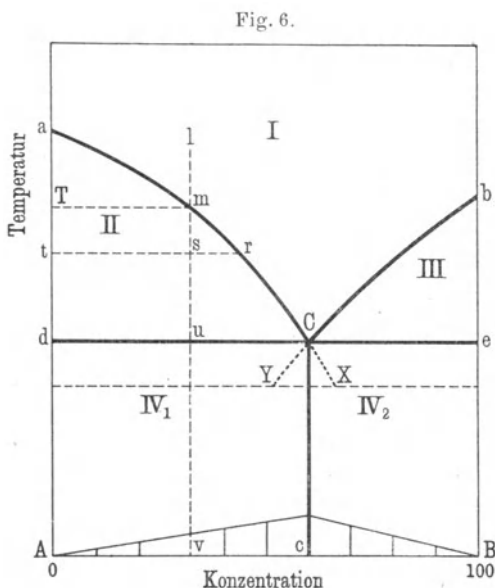


tration an *A* in der flüssigen Mischung abnimmt, um beim reinen *B* gleich Null zu werden.

Es seien nunmehr die geschilderten Abkühlungskurven für Mischungen mit 10, 20, 30... Gew.-Proz. *B* in der Weise nebeneinander in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen, daß die horizontalen Abstände oder Abszissenwerte der Knickpunkte den jeweiligen Konzentrationen entsprechen. Die Erkaltungskurve der eutektischen Mischung, auf welcher der Knick fehlt, muß so eingezeichnet werden, daß der Beginn ihres Haltepunktes mit dem Abszissenwert der Konzentration des Eutektikums zusammenfällt, und zwar möge die letztere 60 Proz. *B* betragen. Verbindet man dann, wie in Fig. 5 angedeutet, die sämtlichen Knickpunkte für kleinere und ebenso für größere Konzen-

trationen als diejenige des Eutektikums durch einen kontinuierlichen Linienzug, so erhält man die beiden Kurven aC und bC , die jeweils vom Schmelzpunkt des reinen Stoffes aus herabsteigen und einander im eutektischen Punkte begegnen, während andererseits die Haltepunkte der verschiedenen Abkühlungskurven sämtlich auf der durch C gezogenen Horizontalen gelegen sind. Die beiden Kurvenäste geben dann nicht nur für diejenigen Konzentrationen, deren Abkühlungskurven in das Diagramm aufgenommen wurden, sondern auch für jede andere Konzentration die Temperatur der beginnenden Kristallisation durch die Ordinate desjenigen Punktes der Kurve, dessen Abszisse der betreffenden Konzentration entspricht. Man kann nun die Abkühlungskurven überhaupt weglassen und erhält auf solche Weise das Diagramm der Fig. 6, in welchem die

Abzissen nicht mehr die Zeiten, wie es bei den Abkühlungskurven



der Fall gewesen, sondern die Konzentrationen der verschiedenen Mischungen repräsentieren, während die Ordinaten wie vorher die Temperaturen bezeichnen.

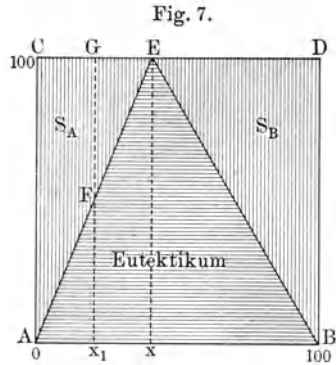
Aus diesem Schmelzdiagramm sind alle Einzelheiten des Schmelzens und Kristallisierens eines binären oder Zweistoffsystems, dessen Komponenten im geschmolzenen Zustand in allen Verhältnissen, im kristallisierten Zustand gar nicht miteinander mischbar sind, ohne weiteres abzulesen. Oberhalb der Schmelzkurve aCb befindet sich das Gebiet I des vollständig Flüssigen,

innerhalb dessen jede beliebige Mischung der Stoffe A und B eine homogene Flüssigkeit bildet. Die Kurvenäste aC und bC bezeichnen für jede Temperatur diejenige Konzentration der flüssigen Mischung, die sich bei dieser Temperatur mit kristallisiertem A bzw. B im Gleichgewicht befindet, und zwar ist das Gleichgewicht ein unvollständiges, da die Ausscheidung von A oder B nicht bei konstanter Temperatur vor sich geht, sondern mit stetiger Änderung der Konzentration und dementsprechend der Erstarrungstemperatur verbunden ist. Nur im eutektischen Punkte C , der einen Tripelpunkt darstellt, ist das Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und den beiden festen Phasen, aus denen das kristallisierte Eutektikum besteht, ein vollständiges. Die Felder II und III zwischen den Kurvenästen aC bzw. bC und der eutektischen Horizontalen dCe kennzeichnen das Nebeneinanderstehen von festem A bzw. B mit Schmelze von variabler Zusammensetzung; unterhalb der Horizontalen dCe endlich ist alles kristallisiert, und zwar befindet sich in dem Gebiet $dCcA$ oder IV_1 links von der durch den eutektischen Punkt C gezogenen Parallelen zur Temperaturachse, Eutektikum und überschüssiges A , rechts davon in dem Gebiete $CcBe$ oder IV_2 Eutektikum und überschüssiges B .

Geht man somit von einem Zustand der Mischung aus, wie er durch den Punkt l im Gebiete des vollständig Flüssigen gekennzeichnet ist, so sinkt bei fortschreitender Wärmeentziehung die Temperatur längs der durch l gelegten Parallelen zur Temperaturachse. Bei einer Temperatur T , die dem Schnittpunkt m der genannten Parallelen mit dem Kurvenast aC entspricht, beginnt die Ausscheidung von festem A , dessen Menge von nun an stetig zunimmt, während die Zusammensetzung der Schmelze sich längs des Kurvenastes aC ändert. Ist z. B. die Temperatur auf den dem Punkte s entsprechenden Wert t gesunken, so ist die Zusammensetzung der Schmelze durch den Schnittpunkt r zwischen der durch s gelegten Horizontalen und dem Kurvenast aC gegeben und die Mengen des festen A und der noch vorhandenen Schmelze stehen zueinander, gemäß der weiter oben bewiesenen Hebelbeziehung, im Verhältnis der Längen sr und st . Ist endlich die Horizontale dCe , also die Temperatur der eutektischen Kristallisation erreicht, so ist das Verhältnis zwischen festem A und der flüssigen Mischung, die jetzt bei konstanter

Temperatur vollständig zu festem Eutektikum erstarrt, gleich dem Verhältnis der Längen $uC:ud$ und dieses Verhältnis bleibt natürlich während der weiteren Erkaltung im Gebiet des vollständig Festen ungeändert.

Ganz analoge Betrachtungen sind anzustellen, wenn man von einem oberhalb des Kurvenastes bC gelegenen Punkte ausgeht. Entspricht die Zusammensetzung der Mischung dem durch die Abszisse des Punktes C bezeichneten Verhältnis zwischen A und B , so erstarrt die Mischung vollständig zu Eutektikum. Für reines A und reines B ist die Menge des Eutektikums offenbar gleich Null und für einen beliebigen Prozentgehalt u (Fig. 6) zwischen reinem A und C ist sie dem Quotienten du/dC proportional, also eine lineare Funktion des Gehaltes an B in der Mischung, und ebenso für Prozentgehalte an B , die denjenigen des Eutektikums übertreffen, proportional dem Gehalt an A . Das Verhältnis zwischen der Menge des Eutektikums und derjenigen des überschüssigen A oder B in der erstarrten Mischung ist z. B. für die Konzentration v in Fig. 6 durch den Quotienten du/Cu gegeben und läßt sich in der Darstellung der Fig. 7, in der ein Gehalt x von 40 Proz. B im Eutektikum angenommen ist und S_A und S_B die Gebiete des festen A bzw. B bezeichnen, für eine beliebige Zusammensetzung x_1 der ursprünglichen Mischung ohne weiteres als das Verhältnis $Fx_1 : FG$ zwischen den in die Dreiecke AEB und AEC bzw. BED fallenden Teilen der in x_1 errichteten Ordinaten x_1G ablesen.



Da ferner bei gleichen Substanzmengen und Einhaltung der schon erwähnten Vorsichtsmaßregeln die Dauer der eutektischen Kristallisation oder die Länge des Haltepunktes auf der Abkühlungskurve ein Maß für die relative Menge des Eutektikums abgibt, so erhält man die letztere für jede Konzentration, wenn man für zwei beliebig gewählte Konzentrationen unterhalb oder oberhalb der eutektischen die Länge der Haltepunkte bestimmt und dieselben, wie dies in Fig. 6 geschehen ist, bei den betreffen-

den Konzentrationen als Senkrechte zur Konzentrationsachse aufträgt und die Endpunkte durch eine Gerade miteinander verbindet. Die beiden Geraden, die man auf solche Weise erhält, und die beziehungsweise durch die Punkte A und B gehen und sich auf der Ordinate der eutektischen Konzentration begegnen, begrenzen die Senkrechten, deren Länge für jede Konzentration die relative Menge des Eutektikums mißt.

Die beiden Kurvenäste aC und bC , die als Ort der Knickpunkte auf den Erhaltungskurven der verschiedenen Mischungen erhalten worden waren, stellen gleichzeitig die Erniedrigung dar, die der Erstarrungspunkt der Komponente A bzw. B durch fortgesetzt steigenden Zusatz der anderen Komponente B bzw. A erfährt. Es ist darum an und für sich kein Grund ersichtlich, weshalb diese beiden Kurven in C (Fig. 6) endigen und nicht vielmehr in CX bzw. CY eine Fortsetzung finden sollten. In der Tat ist diese Fortsetzung unter geeigneten Bedingungen möglich. Da aber im Punkte C normalerweise die beiden Komponenten A und B gleichzeitig und zwar in demselben Verhältnis kristallisieren, in dem sie in der Schmelze zugegen sind, so hat diese sowohl mit Bezug auf B als mit Bezug auf A als gesättigt zu gelten. Berücksichtigt man ferner, daß längs des Kurvenastes aC bis zum Punkte C nur reines A , längs bC nur reines B zur Ausscheidung gelangt, so bedeutet die Fortdauer der Ausscheidung von reinem A bei der Temperatur des Punktes C und unterhalb derselben längs CX eine Übersättigung der verbleibenden flüssigen Phase mit Bezug auf B , und ebenso ist die flüssige Phase mit Bezug auf A übersättigt, falls sich bei und unterhalb C längs CY noch reines B ausscheidet. Das System befindet sich also unterhalb der Temperatur der eutektischen Kristallisation im Zustande der Unterkühlung oder Übersättigung, und dieser Zustand, der im Schmelzdiagramm der Fig. 6 in das Gebiet des Kristallisierten fällt und nach unten durch eine gestrichelte Parallele zur Konzentrationsachse abgegrenzt ist, repräsentiert ein metastabiles Gleichgewicht, das schon durch geringfügige Ursachen in das stabile Gleichgewicht des vollständig Kristallisierten übergeht.

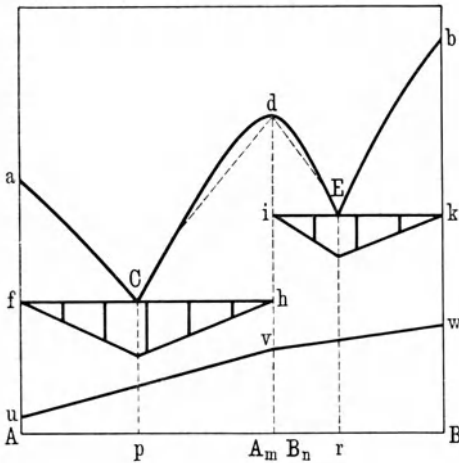
Noch muß bemerkt werden, daß die in Fig. 5 angenommene Art der Verschiebung des Knickpunktes auf den Abkühlungskurven mit der Temperatur, woraus sich die in Fig. 6 dargestellte,

gegen die Konzentrationsachse konkave Gestalt der Erstarrungskurven ergibt, zwar einen häufig vorkommenden, aber keineswegs den einzig möglichen Typus des Schmelzdiagramms repräsentiert. Die Erstarrungskurven können auch gegen die Konzentrationsachse konvex, oder von den Schmelzpunkten der reinen Stoffe *A* und *B* bis zum eutektischen Punkte vollständig oder nahezu geradlinig verlaufen. Der eutektische Punkt selbst liegt um so tiefer und um so näher zur Mitte zwischen *A* und *B*, je weniger die Schmelzpunkte der reinen Stoffe voneinander abweichen. Schmilzt dagegen einer der beiden Stoffe, etwa *B*, bei beträchtlich höherer Temperatur als der andere, so rückt der eutektische Punkt, wie eine einfache Überlegung zeigt, sehr nahe an *A* und kann sogar praktisch mit *a* (Fig. 6) zusammenfallen. Von den beiden Kurvenästen bleibt dann nur einer übrig, der von *b* nach *a* führt, und die eutektische Temperatur unterscheidet sich nicht merklich von der Schmelztemperatur des niedriger schmelzenden Stoffes *A*. Das Eutektikum besteht demgemäß aus reinem *A*, und aus sämtlichen Schmelzen, welches auch ihre Zusammensetzung sei, scheidet sich beim Erstarren so lange reines *B* aus, bis nur noch reines *A* übrig und die Temperatur auf dessen Erstarrungspunkt gesunken ist, bei der dann vollständige Erstarrung eintritt.

§ 4. Die Komponenten des Systems bilden miteinander eine unzersetzt schmelzbare chemische Verbindung, die im kristallisierten Zustande mit den Komponenten nicht mischbar ist. Es liege nunmehr der Fall vor, daß die beiden Stoffe *A* und *B* elementarer Natur seien und eine chemische Verbindung miteinander eingehen, die unzersetzt schmelzbar und im geschmolzenen Zustande sowohl mit *A* wie mit *B* in allen Verhältnissen, im festen Zustande dagegen mit keiner der beiden Komponenten mischbar sei. Polymorphe Umwandlungen seien ausgeschlossen; die Zusammensetzung der Verbindung entspreche der Formel $A_m B_n$, worin *A* und *B* die Symbole der beiden Elemente, *m* und *n* ganze Zahlen bedeuten. Je nachdem der Gehalt der Schmelze an *B* weniger oder mehr beträgt als der Zusammensetzung der Verbindung entspricht, repräsentiert die Schmelze offenbar eine Mischung der Verbindung mit überschüssigem *A* oder *B*. Da ferner die Verbindung unzersetzt schmelzbar sein soll, sich also wie ein einheitlicher Körper verhält, so wird im

ersteren Falle der Schmelzpunkt von A durch den Zusatz von $A_m B_n$, und der Schmelzpunkt von $A_m B_n$ durch den Zusatz von A , im zweiten Falle der Schmelzpunkt vom $A_m B_n$ bzw. B durch den Zusatz von B bzw. $A_m B_n$ erniedrigt. Das Schmelzdiagramm setzt sich daher aus zwei Teilen zusammen; der eine umfaßt die Konzentrationen vom reinen A bis zu dem der Formel $A_m B_n$ entsprechenden Verhältnis zwischen A und B , der andere die Mischungsverhältnisse von $A_m B_n$ ab bis zum reinen B . Jeder dieser Teile zeigt das Bild von Fig. 6, nämlich zwei Kurvenäste, die von den Schmelztemperaturen des reinen A und des reinen

Fig. 8.



$A_m B_n$ bzw. von der letzteren und derjenigen des reinen B beginnend zu immer tieferen Temperaturen führen und sich in einem eutektischen Punkte schneiden, der im ersten Falle durch ein bestimmtes Verhältnis zwischen A und $A_m B_n$, im zweiten durch ein im allgemeinen von dem ersteren verschiedenes Verhältnis zwischen $A_m B_n$ und B charakterisiert ist.

Das Gesamtbild ist deshalb dasjenige der Fig. 8, in der einfach beide Teile längs der die prozentische Zusammensetzung der Verbindung repräsentierenden Ordinate nebeneinandergelegt sind. Eine Abweichung besteht nur insofern, als die beiden Kurvenäste Cd und Ed anstatt, wie es nach der Analogie mit Fig. 6 der Fall sein sollte und in Fig. 8 gestrichelt angedeutet ist, in d in einer Spitze zusammenzutreffen, sich zu einem kontinuierlichen Kurvenast mit einem mehr oder minder scharf ausgeprägten Maximum in d verbinden. Dies rührt, wie Ruer hervorgehoben hat, davon her, daß die Voraussetzung, die Verbindung $A_m B_n$ sei unzersetzt schmelzbar, kaum jemals streng erfüllt ist. In Wirk-

lichkeit ist eine geschmolzene Verbindung stets zu einem, wenn auch kleinen Teil in ihre Komponenten dissoziiert; da aber der Dissoziationsgrad durch Zusatz von freiem A oder B zurückgeht, so wird ein Teil dieses Zusatzes zur Rückbildung der Verbindung verbraucht und kann nicht bei der Erniedrigung des Schmelzpunktes mitwirken, weshalb dieser zu hoch ausfällt.

Die Schmelzkurve besteht also hiernach aus den drei Ästen, aC , CdE und Eb . Längs aC ist die Schmelze mit kristallisierendem A , längs CdE mit den Kristallen der Verbindung $A_m B_n$, längs Eb mit den Kristallen von reinem B in unvollständigem Gleichgewicht, während in dem eutektischen Punkt C zwischen der Schmelze und dem aus A und $A_m B_n$ gebildeten Eutektikum, im Punkte E zwischen der Schmelze und dem Eutektikum aus $A_m B_n$ und B vollständiges Gleichgewicht besteht. Die Zusammensetzung der Schmelze in C bzw. E und die damit übereinstimmende des zugehörigen Eutektikums ist durch die Abzissen p und r dieser Punkte gegeben. Die eutektischen Temperaturen (die natürlich im allgemeinen für die beiden Eutektika verschieden sind) entsprechen den Ordinaten der Punkte C und E , und die durch diese Punkte gezogenen Parallelen fCh und iEk zur Konzentrationsachse bezeichnen den Ort der Haltepunkte für die beiden eutektischen Kristallisationen. Die in jedem Falle ausgeschiedene Menge des einen oder anderen Eutektikums beträgt, wie dies ähnlich wie in Fig. 6, aber diesmal durch die auf den Geraden fh und ik nach abwärts gezogenen Senkrechten angedeutet ist, ein Maximum bei den Konzentrationen der reinen Eutektika und fällt linear ab in der Richtung nach A und $A_m B_n$ bzw. nach $A_m B_n$ und B , wo sie gleich Null wird.

Das gesamte Zustandsdiagramm erscheint hiernach in folgende neun Felder eingeteilt. 1. Oberhalb der Kurve $aCdEb$ liegt das Gebiet des vollständig Flüssigen. 2. Das Dreieck aCf ist das Gebiet des Gleichgewichts zwischen den Kristallen von A und einer Schmelze, deren Zusammensetzung längs der Kurve aC vom reinen A bis zu derjenigen des Eutektikums variiert, während das Mengenverhältnis zwischen festem A und der Schmelze für jeden Punkt innerhalb des Dreiecks durch die Hebelbeziehung gegeben ist. Analoges gilt 3., 4. und 5. für die Zustandsfelder Cdh , idE und Ebk . Die Zusammensetzung der Schmelze variiert längs dC von derjenigen der Verbindung $A_m B_n$ zu derjenigen

des Eutektikums aus $A_m B_n$ und A , bzw. längs dE oder bE vom reinen $A_m B_n$ oder B zu derjenigen des aus diesen beiden Komponenten gebildeten Eutektikums. Die Kristalle bestehen in 3. und 4. aus $A_m B_n$, das somit bei einer und derselben Temperatur mit zwei verschiedenen Schmelzen im Gleichgewicht ist, bei 5. aus reinem A . Unterhalb der beiden eutektischen Horizontalen liegen die Gebiete des vollständig Festen, nämlich: 6. $fCpA$ und 7. $pChA_m B_n$, Gebiet der Kristallarten A und $A_m B_n$, und zwar 6. dasjenige des Eutektikums aus diesen beiden zusammen mit überschüssigem A , 7. dasselbe mit überschüssigem $A_m B_n$; endlich 8. $A_m B_n iEr$ und 9. $rEkB$, Gebiet der Kristallarten $A_m B_n$ und B und zwar 8. dasjenige des Eutektikums aus beiden mit Überschuß an $A_m B_n$, 9. das Gebiet des gleichen Eutektikums mit Überschuß an B . Das Verhältnis zwischen der Menge des Eutektikums A , $A_m B_n$ oder B , $A_m B_n$ und der Menge der daneben noch im Überschuß vorhandenen Komponenten desselben läßt sich aus einem analog zu Fig. 7 konstruierten Dreiecksdiagramm ohne weiteres ablesen.

Die Existenz einer Verbindung $A_m B_n$ zwischen den Komponenten A und B gibt sich ferner in dem spezifischen Volumen der erstarrten Mischungen kund. Wären A und B im kristallisierten Zustande einfach nebeneinander gelagert, also weder ineinander löslich noch chemisch miteinander verbunden, so wäre, wenn v_1 und v_2 die spezifischen Volumina der Komponenten A und B , x und y deren Mengen in der Mischung bezeichnen, das spezifische Volumen v der Mischung durch die Beziehung

$$v(x + y) = xv_1 + yv_2$$

gegeben, also

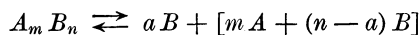
$$v = v_1 + (v_2 - v_1) \frac{y}{x + y}.$$

Mithin wäre v eine lineare Funktion des Verhältnisses zwischen der Menge des Bestandteils B und der Gesamtmenge der Mischung, oder mit anderen Worten eine lineare Funktion der Konzentration; das spezifische Volumen würde von demjenigen des einen bis zu demjenigen des anderen Bestandteils proportional der Konzentration des letzteren in der Mischung variieren. Dieselbe Beziehung gilt nun auch, wie in Fig. 8 durch die beiden Geraden uv und vw angedeutet ist, einerseits für die Mischungen aus A

und $A_m B_n$, andererseits für diejenigen aus $A_m B_n$ und B ; der Proportionalitätsfaktor ist aber in dem einen und dem anderen Falle im allgemeinen nicht der gleiche und daher bildet die Gerade vw nicht die Fortsetzung von uv , sondern beide stoßen unter einem Winkel zusammen.

Bilden die beiden Komponenten A und B anstatt einer einzigen Verbindung deren mehrere miteinander, die unzersetzt schmelzbar und im flüssigen Zustande untereinander und mit A und B in allen Verhältnissen, kristallisiert dagegen weder untereinander noch mit A oder B irgendwie mischbar sind, so ergibt sich ohne weiteres, daß die Schmelzkurve ebensoviele Maxima aufweist, wie gesonderte Verbindungen vorhanden sind und daß die Lage dieser Maxima mit denjenigen Mischungsverhältnissen übereinstimmt, die den Formeln der Verbindungen entsprechen.

§ 5. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung. Anders dagegen gestaltet sich das Bild, wenn, wie nunmehr vorausgesetzt werden soll, A und B miteinander eine Verbindung $A_m B_n$ eingehen, die im festen Zustande weder mit A noch mit B mischbar, dabei aber überhaupt nur in diesem Zustande existenzfähig sein soll, weil sie schon unterhalb ihrer Schmelztemperatur in Kristalle von reinem B und eine Schmelze von bestimmter Zusammensetzung zerfällt. Der Vorgang wird als eine bei der Zersetzungstemperatur nach der Gleichung



vollständig, d. h. bis zum Verschwinden von mindestens einer der beteiligten Phasen sich abspielende umkehrbare Reaktion gedacht, die bei Wärmezufuhr im Sinne der Gleichung von links nach rechts, bei Wärmeentziehung von rechts nach links verläuft.

Fig. 9 zeigt nach Tammann das Zustandsdiagramm eines solchen Systems. Dasselbe besagt im Verein mit obiger Gleichung, daß aus Schmelzen, deren Gehalt an B denjenigen der Schmelze von der Zusammensetzung $m A + (n - a) B$ übertrifft, bei einer durch den Kurvenast bc_2 bestimmten Temperatur die Komponente B zu kristallisieren beginnt, worauf unter fortschreitender Temperaturerniedrigung längs bc_2 die Ausscheidung von B andauert, bis bei der Temperatur t_2 die durch die Abszisse des Punktes c_2 gekennzeichnete Zusammensetzung $m A + (n - a) B$ der Schmelze

erreicht ist. Die Menge der *B*-Kristalle, die sich aus Schmelzen von verschiedener Zusammensetzung ausscheiden, ist offenbar ein Maximum bei reinem *B*, dagegen gleich Null bei einer Schmelze von der ursprünglichen Zusammensetzung $m A + (n - a) B$, und variiert zwischen diesen Grenzen proportional dem Gehalt an *B*.

Fig. 9.

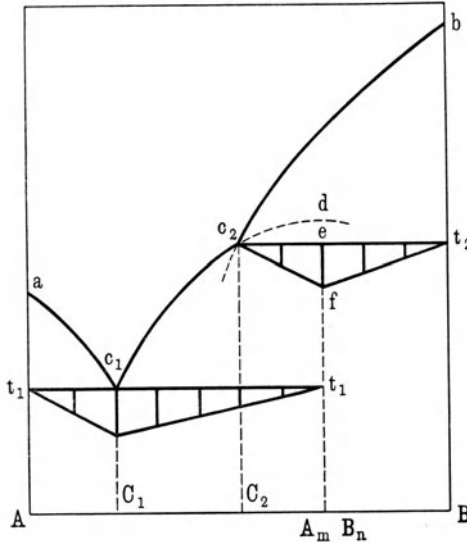
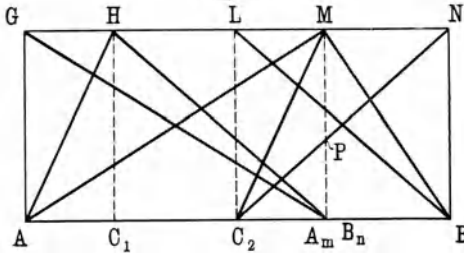


Fig. 10.



C_2 bei der Temperatur t_2 Wärme entzogen, so geht die durch die Gleichung dargestellte Reaktion von rechts nach links vor sich; es bildet sich die Verbindung $A_m B_n$ auf Kosten der *B*-Kristalle und der Schmelze. Zwischen den Konzentrationen C_2 und $A_m B_n$ ist die Schmelze C_2 im Überschuß und daher die Menge der Ver-

Dagegen ist die Menge der nach vollendeter Ausscheidung der *B*-Kristalle bei der Temperatur t_2 übriggebliebenen Schmelze $m A + (n - a) B$ ein Maximum im letzteren, gleich Null im ersteren Falle und sinkt zwischen diesen Grenzen proportional dem wachsenden Gehalt der Schmelze an *B*. In Fig. 10, die diese Verhältnisse veranschaulicht, ist daher die Menge der *B*-Kristalle bzw. der Schmelze $m A + (n - a) B$ für die verschiedenen Zusammensetzungen des Systems proportional den Ordinaten der Geraden $C_2 N$ bzw. $B L$.

Wird nun dem Gemenge von *B*-Kristallen und der Schmelze

bindung $A_m B_n$, die aus gleichen Gewichtsmengen der ursprünglichen Mischung hervorgeht, nur abhängig von der Menge der B -Kristalle. Man erhält also die Mengen von $A_m B_n$ durch Multiplikation der Mengen der B -Kristalle mit dem Äquivalentverhältnis $A_m B_n/nB$. Die Mengen von B sind in diesem Konzentrationsintervall proportional den Ordinaten der Geraden $C_2 P$ (Fig. 10), und da andererseits das bezeichnete Äquivalentverhältnis gleich dem Längenverhältnis $MA_m B_n/PA_m B_n$ ist, so gelangt man durch Multiplikation der Ordinaten der Geraden $C_2 P$ mit diesem Verhältnis zu den Ordinaten der Geraden $C_2 M$. Zwischen den Konzentrationen C_2 und $A_m B_n$ sind also die Mengen der aus der genannten Reaktion hervorgehenden Verbindung $A_m B_n$ proportional den Ordinaten der Geraden $C_2 M$. Für Konzentrationen zwischen $A_m B_n$ und B ergibt eine ähnliche Überlegung die Menge des $A_m B_n$ proportional den Ordinaten der Geraden MB . Da ferner die genannte Reaktion bei konstanter Temperatur erfolgt, so zeigen die Abkühlungskurven sämtlicher Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen B und C_2 liegt, außer dem die beginnende Ausscheidung der B -Kristalle anzeigenden Knick einen Haltepunkt auf der durch c_2 (Fig. 9) gezogenen Horizontalen $c_2 t_2$. Die Dauer des Haltepunktes für die verschiedenen Zusammensetzungen der Schmelze und damit die Menge des entstandenen $A_m B_n$ ist in Fig. 9 nach dem Vorbilde von Fig. 8 durch das auf der Grundlinie $c_2 t_2$ nach unten errichtete Dreieck, dessen Spitze f der Abszisse $A_m B_n$ entspricht, zur Darstellung gebracht.

Längs des Kurvenastes $c_2 c_1$ erfolgt primäre Ausscheidung der Verbindung $A_m B_n$, längs $a c_1$ primäre Ausscheidung der Komponente A und bei der Temperatur t_1 , bei der sich die beiden Kurvenäste in c_1 begegnen, geht die Kristallisation eines Eutektikums aus A und $A_m B_n$ vor sich. Die Abkühlungskurven der betreffenden Schmelzen zeigen somit außer dem Knick bei der beginnenden Ausscheidung von $A_m B_n$ bzw. A einen Haltepunkt bei der Temperatur der eutektischen Kristallisation. Dabei ist jedoch nicht zu übersehen, daß dieser Haltepunkt nicht etwa erst bei Schmelzen von der ursprünglichen Zusammensetzung C_2 , sondern bereits bei solchen von der Zusammensetzung $A_m B_n$ ab erscheint. Alle diese Schmelzen enthalten nämlich im Vergleich mit der Verbindung $A_m B_n$ einen Überschuß an A und verhalten

sich daher, nachdem bei der Temperatur t_2 der Umsatz mit dem ausgeschiedenen B unter Bildung von $A_m B_n$ -Kristallen stattgefunden hat, qualitativ nichts anderes wie diejenigen Schmelzen, deren Erstarrung erst unterhalb der Temperatur t_2 längs des Kurvenastes $c_2 c_1$ einsetzt. Bestimmt man somit für eine Anzahl Schmelzen zwischen A und $A_m B_n$ die Länge des eutektischen Haltepunktes und trägt diese Längen bei den betreffenden Konzentrationen auf der Konzentrationsachse oder unterhalb der durch c_1 gezogenen Horizontalen $t_1 t_1$ als Senkrechte auf, so liegen die Endpunkte dieser Senkrechten auf zwei in entgegengesetztem Sinne geneigten Geraden, die sich in g auf der Ordinate des Eutektikums C_1 begegnen und auf der Temperaturachse bzw. auf der Ordinate von $A_m B_n$, also unterhalb des Maximums f des bei der Temperatur t_2 gelegenen Haltepunktes, in die Horizontale $t_1 t_1$ einmünden. In Fig. 10 sind die Mengen des Eutektikums bzw. seiner Strukturbestandteile durch die Ordinaten der Geraden AH und $HA_m B_n$ bzw. $GA_m B_n$ und AM dargestellt.

Das Schmelzdiagramm der Fig. 9 zerfällt hiernach in folgende Felder:

1. Oberhalb der Schmelzkurve ist alles flüssig. 2. und 3. Die Dreiecke $a c_1 t_1$ bzw. $b c_2 t_2$ gehören den Gleichgewichtszuständen zwischen primär ausgeschiedenem A bzw. B und einer Schmelze, deren Zusammensetzung längs $a c_1$ bzw. längs $b c_2$ variiert. 4. Das Viereck $c_1 c_2 e t_1$ ist das Gebiet des Gleichgewichts zwischen einer Schmelze von variabler Zusammensetzung und kristallisiertem $A_m B_n$, das sich längs $c_1 c_2$ direkt ausgeschieden hat, während es aus Schmelzen, die reicher an B sind als c_2 , durch Umsetzung zwischen der Schmelze und den zuerst ausgeschiedenen B -Kristallen entstanden ist. 5., 6. und 7. Unterhalb $t_1 t_1$ und $c_2 t_2$ ist alles fest, und zwar enthalten die Rechtecke $t_1 c_1 C_1 A$ und $c_1 t_1 A_m B_n C_1$ Konglomerate des Eutektikums aus A und $A_m B_n$ mit variablen Mengen überschüssiger Kristalle von A bzw. $A_m B_n$, wogegen das Rechteck $c_2 t_2 B A_m B_n$ das Gebiet der Konglomerate aus primär ausgeschiedenem B und durch Umlagerung von B mit der Schmelze entstandenem $A_m B_n$ kennzeichnet.

Die Schmelzkurve selbst besteht, wie aus dem Erstarrungsvorgang ersichtlich und in Fig. 9 dargestellt ist, aus drei Ästen $a c_1$, $c_1 c_2$ und $c_2 b$, von denen die beiden ersteren den eutektischen Punkt gemeinsam haben, während $c_1 c_2$ und $b c_2$ unter einem

gegen das Gebiet des Festen gerichteten Winkel zusammentreffen. Letzteres ergibt sich, wenn man die Kurvenäste $c_1 c_2$ und $b c_2$ über c_2 hinaus kontinuierlich nach oben bzw. nach unten verlängert denkt. Die Verlängerungen würden, wofern sie experimentell zu verwirklichen wären, metastabile Zustände repräsentieren, und zwar die eine den Zustand des Gleichgewichts zwischen der Schmelze und festem $A_m B_n$ oberhalb der Temperatur t_2 , die andere das Fortbestehen des Gleichgewichts zwischen der Schmelze und festem B unterhalb dieser Temperatur. Da nun der metastabile Zustand in den stabilen überzugehen, also oberhalb der Temperatur t_2 der Gehalt der Schmelze an B , unterhalb t_2 ihr Gehalt an $A_m B_n$ abzunehmen strebt, so muß bei einer gegebenen Temperatur oberhalb t_2 die mit festem B in stabilem Gleichgewicht befindliche Schmelze weniger B enthalten als die bei derselben Temperatur mit festem $A_m B_n$ in metastabilem Gleichgewicht befindliche, während unterhalb t_2 das Entgegengesetzte der Fall ist. Sowohl die Verlängerung des Astes $c_1 c_2$ wie diejenige des Astes $b c_2$ führt daher zu größeren Konzentrationen an B , als sie jeweils bei derselben Temperatur den Kurven der stabilen Gleichgewichte angehören, und jede der besagten Verlängerungen liegt daher, wie in Fig. 9 angedeutet, rechts von der entsprechenden Kurve stabilen Gleichgewichts, woraus sich die behauptete Art des Zusammentreffens der Kurvenäste $c_1 c_2$ und $b c_2$ ergibt.

Denkt man sich den Kurvenast $c_1 c_2$ in der Weise fortgesetzt, wie er bei einer unzerstört schmelzenden Verbindung $A_m B_n$ verlaufen müßte, so würde die Fortsetzung bei der Schmelztemperatur von $A_m B_n$ ein Maximum d aufweisen. In Wirklichkeit zeigt aber keiner der drei Kurvenäste ein Maximum; ein solches kommt hier nicht zustande, weil die Verbindung der beiden Komponenten unterhalb ihrer Schmelztemperatur eine Umsetzung erleidet. Das Stück der Kurve, auf dem das Maximum liegen würde, repräsentiert mithin, wie schon gezeigt wurde, einen Zustand metastabilen Gleichgewichts und wird von einer Kurve stabilen Gleichgewichts überlagert. Der hier betrachtete Fall wird deshalb auch als Fall des „verdeckten Maximums“ bezeichnet.

Der Behandlung desselben lag die Voraussetzung zugrunde, daß die Reaktion zwischen den beiden Kristallarten und der Schmelze vollständig, d. h. bis zum Verschwinden von mindestens

einer der beteiligten Phasen verläuft. Dazu muß unter anderen die Bedingung erfüllt sein, daß die neu entstehende Kristallart sich nicht etwa als eine Hülle auf den zuerst abgeschiedenen Kristallen ablagert und deren Aufzehrung zum Teil verhindert. Von den Änderungen, welche das Erstarrungsbild durch einen solchen unvollständigen Verlauf der Reaktion erfährt, wird späterhin noch die Rede sein.

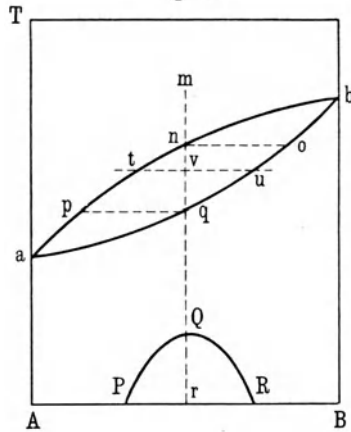
§ 6. Die Komponenten des Systems bilden keine chemische Verbindung, sind aber sowohl im flüssigen wie im kristallisierten Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar. Es soll nunmehr der Fall betrachtet werden, daß die beiden Stoffe *A* und *B*, ohne sich chemisch miteinander zu verbinden, nicht nur im flüssigen, sondern auch im festen Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, daß sie also gegenseitig ebensowohl flüssige wie auch feste Lösungen von allen Konzentrationen zu bilden vermögen. Man kann diesen Fall auch als denjenigen des vollkommenen oder lückenlosen Isomorphismus bezeichnen.

Es läge am nächsten, für diesen Fall anzunehmen, daß die aus der Schmelze sich ausscheidenden homogenen Mischkristalle die gleiche Zusammensetzung haben wie die Schmelze, aus der sie hervorgehen. Eine solche Schmelze müßte dann ganz wie ein einheitlicher Stoff bei konstanter Temperatur erstarren, und ihre Abkühlungskurve müßte demgemäß bei dieser Temperatur einen Haltepunkt aufweisen. Ein solcher wird indessen in der Regel nicht beobachtet, die Abkühlungskurve der hier betrachteten Mischungen zeigt im allgemeinen nur ein Kristallisationsintervall, d. h. eine Periode verlangsamten Erkaltens, in deren Verlauf die Zusammensetzung der Mischkristalle und der Schmelze sich beständig ändert und deren Beginn und Ende auf der Abkühlungskurve durch je einen mehr oder minder deutlichen Knick zum Vorschein kommt. Bruni und Roozeboom haben außerdem die Unhaltbarkeit der obigen Annahme auch theoretisch nachgewiesen. Nach einem von Gibbs aufgestellten und von Ruer erweiterten Satze haben die Schmelze und die aus ihr sich ausscheidenden einheitlichen Mischkristalle nur bei solchen Konzentrationen die gleiche Zusammensetzung, bei denen die Schmelzkurve ein Maximum oder ein Minimum oder einen

Wendepunkt mit zur Konzentrationsachse paralleler Tangente aufweist.

Sehen wir zunächst von diesen speziellen Formen der Schmelzkurve ab, so ergibt sich, wenn wir die den Beginn des Kristallisierens kennzeichnenden Knicke auf den Abkühlungskurven der Schmelzen verschiedener Konzentrationen ganz ebenso, wie dies in Fig. 5 geschehen war, miteinander verbinden, eine zwischen den Schmelztemperaturen a und b der reinen Komponenten kontinuierlich verlaufende Kurve, die etwa die Gestalt anb der Fig. 11 haben kann. In der Tat müssen sich ja bei der hier angenommenen vollständigen Mischbarkeit die Eigenschaften der Mischung mit der Zusammensetzung stetig ändern, und da Maxima, Minima und Wendepunkte mit horizontaler Tangente der Voraussetzung nach ausgeschlossen sein sollen, so muß sich der Erstarrungspunkt der niedriger schmelzenden Komponente durch den Zusatz der höher schmelzenden beständig demjenigen dieser letzteren nähern. Hierdurch unterscheidet sich dieser Fall grundsätzlich von demjenigen der vollständigen Nichtmischbarkeit im festen Zustande; in

Fig. 11.



der Tat sahen wir, daß, wenn beim Beginn der Erstarrung zunächst nur eine der Komponenten kristallisiert, der Schmelzpunkt einer jeden von ihnen durch Zusatz der anderen erniedrigt wird. Da ferner in dem jetzt betrachteten Falle der Kristallisationsprozeß nicht bei konstanter, sondern bei stetig sinkender Temperatur verläuft und andererseits auch erst bei um so tieferer Temperatur beginnt, je größer der Gehalt der Schmelze an der Komponente A ist, so muß die teilweise Kristallisation eine Steigerung des A -Gehaltes zur Folge haben, oder mit anderen Worten, die ausgeschiedenen Kristalle müssen reicher an B sein als die mit ihnen im Gleichgewicht befindliche Schmelze. Zieht man daher durch einen beliebigen Punkt der anb - oder L -(liquidus-)

Kurve (dessen Koordinaten die Zusammensetzung und die Temperatur des Kristallisationsbeginns einer bestimmten Schmelze angeben) eine Parallele zur Konzentrationsachse und bezeichnet auf derselben denjenigen Abszissenwert, der die Zusammensetzung der ersten aus jener Schmelze sich ausscheidenden Kristalle repräsentiert, so ist der Ort der sämtlichen auf solche Weise bestimmten Punkte eine Kurve aqb , die S -(solidus-) Kurve, welche die Endpunkte a und b mit der Kurve des Kristallisationsbeginns gemeinsam hat, im übrigen aber nach dem Gesagten unterhalb der letzteren liegen muß.

Durch diese beiden Kurven ist das gesamte Zustandsgebiet in drei Felder eingeteilt: oberhalb anb ist alles flüssig, unterhalb aqb ist alles fest, während jeder Punkt zwischen den beiden Kurven ein bestimmtes Konglomerat aus Schmelze und Kristallen repräsentiert. Geht man nämlich von einer beliebigen Schmelze aus, deren Temperatur und Konzentration durch einen Punkt m im Gebiete des vollständig Flüssigen dargestellt wird, und verfolgt die Vorgänge während ihrer Erkaltung längs der Parallelen mr zur Temperaturachse, so beginnt die Erstarrung offenbar im Schnittpunkte n zwischen mr und der oberen Kurve. Die ausgeschiedenen Kristalle, zunächst noch von unendlich geringer Menge, haben die durch den Schnittpunkt o zwischen der Horizontalen in n und der unteren Kurve gegebene Zusammensetzung. Ist dann die Temperatur allmählich bis zur Ordinate eines Punktes v im Gebiete zwischen den beiden Kurven gesunken, so besteht das System jetzt aus einer Schmelze von der Zusammensetzung t und Kristallen von der Zusammensetzung u , wobei t und u die auf gleicher Ordinate mit v gelegenen Punkte der beiden Kurven bezeichnen, und die Mengen der Schmelze und der Kristalle stehen nach der bekannten Hebelbeziehung zueinander im Verhältnis $vu:vt$. Daher verschwindet, wenn die Temperatur den Betrag q des Punktes erreicht, in dem die Vertikale mr die untere Kurve durchkreuzt, der letzte Rest der flüssigen Phase, die in diesem Augenblicke die Zusammensetzung p hatte, während die Zusammensetzung q der Kristalle damit natürlich wieder dieselbe geworden ist wie diejenige der ursprünglichen Schmelze. Diese ist nunmehr gänzlich erstarrt, und die Kurve aqb bezeichnet somit auch den Zustand vollendeter Kristallisation, ebenso wie anb den Beginn des Kristallisierens

repräsentiert. Will man endlich noch annehmen, daß die Voraussetzung vollständiger Mischbarkeit im festen Zustande nur für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes erfüllt ist, während bei tieferen Temperaturen nur unvollständige Mischbarkeit besteht, so ist das Zustandsdiagramm der Fig. 11 noch durch eine Kurve PQR nach Art von Fig. 2 oder 3 zu vervollständigen. Zu den drei bisher betrachteten Gebieten kommt das von dieser Kurve umschlossene des Gleichgewichts zweier fester Phasen, deren Zusammensetzung und Mengenverhältnis sich, während die Temperatur den unterhalb PQR gelegenen Teil der Geraden mr durchläuft, in der früher beschriebenen Weise ändert.

Hierbei ist indessen noch folgendes in Betracht zu ziehen. Die Gestalt der L -Kurve als Ort der ersten Knickpunkte auf den Abkühlungskurven der verschiedenen Schmelzen ist ohne Schwierigkeit genau festzustellen. Dagegen läßt sich die S -Kurve auf Grund der ursprünglichen Definition praktisch kaum ermitteln, denn die zuerst aus der Schmelze ausgeschiedenen Kristalle, auf deren prozentische Zusammensetzung es nach dieser Definition ankommt, müßten zum Zweck der Analyse sorgfältig von der Schmelze getrennt werden, und diese Operation erweist sich gerade bei den Legierungen in der Regel als unausführbar. Nicht viel besser aber steht es mit dem anderen Wege, die S -Kurve als Ort der zweiten Knickpunkte auf den Abkühlungskurven der verschiedenen Schmelzen aufzufassen und demgemäß zu bestimmen. Bei der Beschreibung des Kristallisationsvorganges war nach Roozeboom vorausgesetzt worden, daß zwischen der Schmelze und den aus ihr ausgeschiedenen Kristallen in jedem Augenblicke Gleichgewicht bestehe. Das ist aber nur möglich, wenn die Temperaturabnahme und mit ihr die Kristallisation überaus langsam fortschreitet. Betrachten wir nämlich eine Schmelze von der Konzentration m (Fig. 11), so haben die beim Beginn der Kristallisation im Punkte n ausgeschiedenen Kristalle die Zusammensetzung o . Ist aber die Temperatur bis zur Ordinate des Punktes v , der B -Gehalt der Schmelze auf den durch den Punkt t gekennzeichneten Betrag gesunken, so entsprechen die mit dieser Schmelze im Gleichgewicht befindlichen Kristalle der Zusammensetzung u , und die vorher ausgeschiedenen B -reicheren Kristalle, die mit dieser Schmelze nicht mehr im Gleichgewicht

stehen, streben dasselbe durch Aufnahme von A aus der Schmelze oder durch Abgabe von B an dieselbe wieder herzustellen. Das gleiche gilt von dem weiteren Verlaufe des Kristallisationsprozesses, und wenn schließlich im Moment vollständigen Verschwindens der Schmelze der letzte Rest derselben die Zusammensetzung p und der in diesem Moment sich bildende Kristall dieselbe Zusammensetzung $q = m$ hat wie die ursprüngliche Schmelze, so muß inzwischen auch die gesamte Kristallmasse in allen ihren Teilen durch Ausgleich mit der Schmelze die nämliche Zusammensetzung erlangt haben, wofern der angegebene Weg zur Bestimmung der S -Kurve gangbar bleiben soll. Ein solcher Ausgleich, d. h. die Diffusion der einen Komponente aus der Schmelze bis ins Innere der Kristalle oder der anderen Komponente in umgekehrter Richtung, ist nun zwar an sich nicht ausgeschlossen, und in der Tat fehlt es nicht an Beispielen von Diffusionsvorgängen innerhalb fester Stoffe. Jedenfalls aber erfordert ein solcher Vorgang ungemein lange Zeit, und wenn daher nicht für entsprechend langsame Abkühlung des Systems gesorgt ist, kann der Ausgleich innerhalb desselben im besten Falle nur unvollständig stattgefunden haben.

Daraus ergibt sich zunächst, daß in Wirklichkeit die Zusammensetzung der vollständig erstarrten Masse niemals in allen ihren Teilen die gleiche ist; das zuerst erstarrte Innere der Kristalle pflegt B -reicher zu sein als die darauf abgelagerte Hülle. Für den Abkühlungsvorgang ergibt sich, da nach dem Gesagten die feste Phase in jedem Moment B -reicher, die Schmelze also B -ärmer ist, als es dem Gleichgewichtszustande entspricht, daß die Temperatur während des Kristallisationsintervalls stärker zu sinken strebt, als es dem idealen Falle vollständigen und augenblicklichen Konzentrationsausgleichs entspricht. Fände überhaupt kein Ausgleich statt, so würde der Gehalt der Schmelze an B fortgesetzt bis auf Null, ihr Erstarrungspunkt also bis zu demjenigen des reinen A sinken, und die Abkühlungskurve würde kontinuierlich in diejenige der gänzlich erstarrten Masse übergehen, der Knick mithin vollständig fehlen. Der wirkliche Vorgang verläuft zwischen den beiden Extremen in der Weise, daß der das Ende der Kristallisation bezeichnende Knick weniger deutlich ausgeprägt ist und erst bei tieferer Temperatur zum Vorschein kommt, als es nach der idealen Voraussetzung der Fall sein sollte.

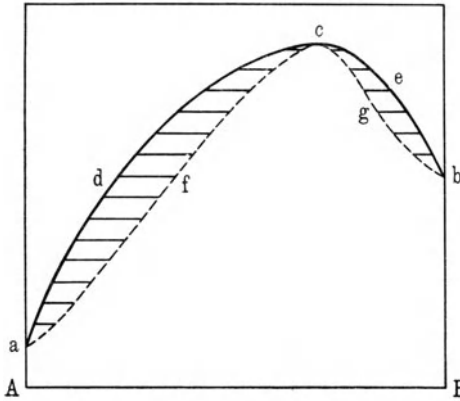
Die Bestimmung der *S*-Kurve bleibt daher unsicher und mit einem einseitigen Fehler behaftet.

Die Gestalt der *L*- und *S*-Kurve braucht übrigens, auch ohne daß Maxima, Minima oder Wendepunkte mit horizontaler Tangente auftreten, keineswegs immer dem Bilde der Fig. 11 zu entsprechen. Die *L*-Kurve kann, anstatt konkav wie in Fig. 11, konvex gegen die Konzentrationsachse gekrümmt sein, oder sie kann als nahezu gerade Linie zwischen den Schmelzpunkten der reinen Stoffe verlaufen, und in diesen beiden Fällen wie auch in demjenigen der konkaven Krümmung der *L*-Kurve mit Bezug auf die Konzentrationsachse kann es geschehen, daß die Kristallisationsintervalle auf den Abkühlungskurven stets sehr klein sind, die *S*-Kurve sich also der *L*-Kurve viel mehr nähert, als es in Fig. 11 dargestellt ist. Ja es kann sogar geschehen, daß die Kristallisationsintervalle praktisch gleich Null werden, die beiden Kurven also scheinbar zusammenfallen. Das würde besagen, daß jede Mischung der beiden Komponenten *A* und *B* auch während des Erstarrungsvorganges keine Änderung ihrer Zusammensetzung erleidet und daher wie ein einheitlicher Stoff bei konstanter Temperatur erstarrt. Doch ist ein solches Verhalten nach dem Gesagten wenig wahrscheinlich und eher dadurch zu erklären, daß die Kristallisationsintervalle wohl vorhanden sind, aber wegen ihrer Kleinheit der Beobachtung entgehen.

Die in Fig. 11 dargestellte und im vorstehenden verallgemeinerte Art des Erstarrens der Mischungen zweier auch im festen Zustande vollständig mischbarer Stoffe wird von Roozeboom als Typus I beschrieben. Als Typus II bezeichnet derselbe das Auftreten eines Maximums auf der Schmelzkurve zweier im flüssigen wie im festen Zustande vollständig mischbarer Stoffe. Repräsentiert *adceb* (Fig. 12) eine solche Schmelzkurve zweier Stoffe *A* und *B*, so müssen, da der Erstarrungspunkt eines nicht bei konstanter Temperatur erstarrenden Gemisches durch Ausschneiden der festen Phase erniedrigt wird, bei Schmelzen zwischen reinem *A* und derjenigen des Maximums *c* die ausgeschiedenen Kristalle *B*-reicher sein als die Schmelze, während bei Zusammensetzungen zwischen *c* und reinem *B* das Entgegengesetzte der Fall ist. Daher muß die *S*-Kurve von *a* bis zum Maximum rechts, vom Maximum bis *b* links von der *L*-Kurve liegen, und die beiden Zweige der *S*-Kurve müssen, je mehr sich die Konzen-

tration der Schmelze von der einen oder anderen Seite derjenigen des Maximums nähert, einander ebenfalls nahe kommen, um im Maximum selbst kontinuierlich ineinander überzugehen. Nach dem Gesagten können

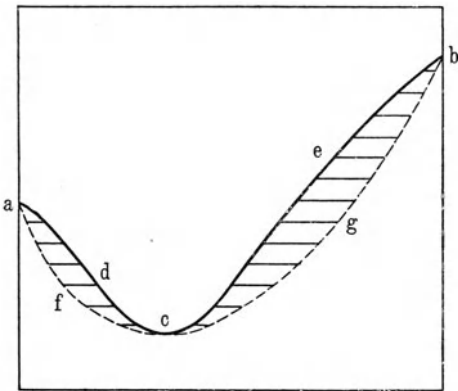
Fig. 12.



dem Gesagten können ferner im Maximum die ausgeschiedenen Kristalle weder *B*-reicher, noch *B*-ärmer sein als die Schmelze; beide Kurven berühren einander im Maximum, und die Kristalle haben dieselbe Zusammensetzung der Schmelze, die somit wie ein einheitlicher Körper bei konstanter Temperatur

erstarzt. Daher zeigt auch eine erstarrte Mischung von der Zusammensetzung *c* stets eine vollständig homogene Struktur, während bei den übrigen Mischungen infolge des unvollständigen

Fig. 13.



Konzentrationsausgleichs während des Erstarrens das Innere der Kristalle *B*-reicher oder *B*-ärmer ist als das Äußere, je nachdem die ursprüngliche Mischung weniger oder mehr an *B* enthält, als dem Maximum entspricht.

Ganz analog ergibt sich für den von Roozeboom als Typus III behandelten

Fall eines Minimums der Schmelzkurve (Fig. 13), daß die ausgeschiedenen Kristalle, da sowohl der Schmelzpunkt des reinen *A* durch Zusatz von *B* wie derjenige des reinen *B* durch Zusatz

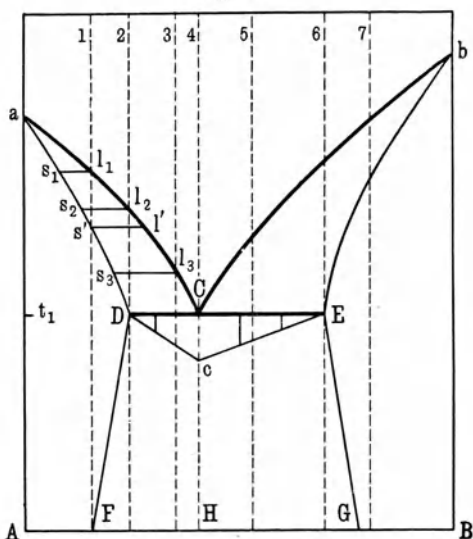
von A erniedrigt wird, im ersteren Falle mehr A , im letzteren mehr B enthalten müssen als die zugehörige Schmelze, oder mit anderen Worten, daß die S -Kurve zwischen a und dem Minimum links, zwischen b und dem Minimum rechts von der L -Kurve liegt. Im Minimum kristallisiert die Mischung bei konstanter Temperatur wie ein einheitlicher Stoff, bei allen übrigen Mischungsverhältnissen geht die Erstarrung bei absteigender Temperatur vor sich. Als besonderen Typus beschreibt Ruer endlich den Fall, daß die Schmelzkurve einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente aufweist. Man erkennt, daß in diesem Falle die S -Kurve aus zwei Teilen besteht, die beide rechts von der L -Kurve verlaufen, aber im Wendepunkte, wo sie miteinander zusammentreffen, die L -Kurve berühren. Hier ist also, ganz wie bei Typus II und III, die Zusammensetzung der Kristalle die gleiche wie diejenige der Schmelze, die somit bei dieser Konzentration wie ein einheitlicher Stoff bei konstanter Temperatur erstarrt. Wegen der Ähnlichkeit des Verlaufs der Schmelzkurve mit derjenigen des Typus I bezeichnet Ruer den jetzt betrachteten als Typus Ia.

§ 7. Die Komponenten sind im kristallisierten Zustande schon bei der Schmelztemperatur nur beschränkt ineinander löslich. Sowohl die vollkommene gegenseitige Löslichkeit wie die vollkommene gegenseitige Unlöslichkeit der Komponenten eines Systems repräsentieren Grenzfälle, die bei vielen Stoffen überhaupt nicht, bei anderen nur oberhalb bzw. unterhalb gewisser Temperaturen verwirklicht sind. In § 2 dieses Abschnittes wurde gezeigt, wie bei beschränkter gegenseitiger Löslichkeit der beiden Komponenten eines Systems die ursprüngliche Mischung, falls ihre Konzentration innerhalb eines bestimmten Intervalles liegt, bei Temperaturen unter einer gewissen Grenze in zwei gesonderte Phasen zerfällt. Flüssige und feste Mischungen zeigen in dieser Beziehung kein prinzipiell verschiedenes Verhalten, die Unterschiede zwischen beiden sind mehr quantitativer als qualitativer Natur. So ist die gegenseitige Löslichkeit bei Flüssigkeiten im allgemeinen größer, und das Gleichgewicht stellt sich rascher ein als im festen Zustande. Dennoch ist auch für den letzteren, da die Löslichkeiten mit sinkender Temperatur abzunehmen pflegen, die in Fig. 11 durch die Kurve PQR angedeutete

Möglichkeit vorhanden, daß selbst, nachdem eine Mischung einheitlich erstarrt ist, weitere Temperaturniedrigung eine Spaltung derselben in zwei feste Lösungen von verschiedenem Prozentgehalt herbeiführt.

In sehr vielen Fällen wird allerdings die vollkommene gegenseitige Löslichkeit der beiden festen Komponenten überhaupt nicht erreicht, weil schon unterhalb der Temperatur, bei der die beiden Äste der Löslichkeitskurve für den festen Zustand ineinander übergehen würden, Schmelzung eintritt. Offenbar entsprechen

Fig. 14.



dann nur die unterhalb der Schmelztemperatur gelegenen

Äste der PQR -Kurve stabilen Gleichgewichten, während ihre Fortsetzung über die Schmelztemperatur hinaus feste Zustände darstellen würde, die in das Gebiet des eigentlich Flüssigen fallen und demgemäß nicht stabil zu verwirklichen sind. Wir wollen nun ein System zweier Stoffe A und B betrachten, die im flüssigen Zustande voll-

kommen, im festen nur unvollkommen miteinander mischbar sind, deren Isomorphismus somit kein lückenloser ist. Die beiden Stoffe bilden also zusammen Mischkristalle, aber die Reihe der denkbaren Mischungsverhältnisse weist eine, und wie wir annehmen wollen, nur eine Lücke auf. Chemische Verbindungen zwischen den Komponenten und polymorphe Umwandlungen im kristallisierten Zustande seien ausgeschlossen.

In einem solchen System können bei der Schmelztemperatur zwei feste Phasen mit einer flüssigen Phase im Gleichgewicht stehen; und da beim Gleichgewicht zwischen einer flüssigen und

einer einzigen festen Phase die Zusammensetzung der ersteren im allgemeinen von derjenigen der letzteren verschieden ist, so soll die gleiche Voraussetzung zunächst auch bezüglich der flüssigen und jeder einzelnen festen Phase gelten. Es sind dann noch zwei verschiedene Fälle denkbar, je nachdem die Zusammensetzung der Schmelze zwischen den Konzentrationen der festen Phasen oder außerhalb des Intervalls derselben liegt, und zwar ist der erstere Fall darauf zurückzuführen, daß der Erstarrungspunkt jeder der beiden Komponenten des Systems durch Zusatz der anderen erniedrigt wird, während im zweiten Falle der Erstarrungspunkt der Mischung mit wachsendem Prozentgehalt der höher schmelzenden Komponente beständig steigt. Roozeboom beschreibt den letzteren Fall als Typus IV, den ersteren als Typus V, doch soll hier, entsprechend der in den vorhergehenden Paragraphen eingehaltenen Reihenfolge der Behandlung der verschiedenen Formen des Schmelzdiagramms, der Typus V als erster zur Untersuchung gelangen.

Das Schmelzdiagramm des Typus V ist in Fig. 14 dargestellt. Die Erstarrung setzt längs der beiden Kurvenäste aC und bC ein, die im eutektischen Punkte C zusammentreffen. Die eutektische Mischung von der durch C gekennzeichneten Zusammensetzung scheidet sich aber während ihrer bei der eutektischen Temperatur t_1 vor sich gehenden Erstarrung nicht in die reinen Komponenten A und B , sondern gemäß der Gleichung



in zwei bei der Temperatur t_1 gesättigte feste Lösungen, deren Konzentrationen durch die Abszissen von D und E , und deren Mengenverhältnis im Eutektikum durch das Längenverhältnis $CE:CD$ gegeben ist. Demgemäß reicht auch die eutektische Gerade nicht, wie in Fig. 6, bis zu den Konzentrationen 0 und 100, sondern nur bis zu den Konzentrationen D und E der Bestandteile des eutektischen Konglomerats, da ja die Menge des Eutektikums gleich Null wird, sobald eines seiner Strukturelemente verschwindet. Andererseits scheidet sich aus den verschiedenen Schmelzen schon während ihrer fortschreitenden Erstarrung bei sinkender Temperatur längs der Äste aC und bC der L -Kurve nicht die reine Komponente A oder B , sondern eine feste Lösung von B in A bzw. von A in B aus, die nach dem in § 7 Gesagten

reicher an A bzw. an B ist als die zugehörige Schmelze. Die Zusammensetzung dieser festen Lösungen ist demnach durch zwei S -Kurvenäste bestimmt, die in a und b bei den reinen Komponenten beginnen und in D und E mit den festen Lösungen zusammentreffen, die bei der Temperatur t_1 die Strukturelemente des Eutektikums repräsentieren. Bei weiterer, genügend langsamer Temperaturniedrigung verschiebt sich dann noch die Zusammensetzung und das Mengenverhältnis der beiden festen Lösungen längs der Äste DF und EG der Mischungskurve für den festen Zustand.

Das gesamte Schmelzdiagramm umfaßt hiernach folgende sieben Zustandsgebiete: 1. Oberhalb aCb ist alles flüssig. 2. und 3. Innerhalb der krummlinigen Dreiecke aCD und bCE befinden sich Schmelzen von der durch die Kurvenäste aC und bC gegebenen Zusammensetzung im Gleichgewicht mit festen Lösungen von derjenigen Zusammensetzung, die durch den mit dem betreffenden Punkt der L -Kurve auf gleicher Temperaturhöhe gelegenen Punkt der zugehörigen S -Kurve bestimmt ist. Unterhalb $aDCEb$ ist alles kristallisiert, und zwar sind 4. und 5. $aDFA$ und $bEGB$ die Gebiete ungesättigter fester Lösungen von B in A bzw. von A in B , während 6. und 7. $DCHF$ und $ECHG$ dem Eutektikum mit einem primär ausgeschiedenen Überschuß einer gesättigten festen Lösung angehören, deren Zusammensetzung im Moment der Entstehung durch D bzw. E dargestellt ist, dann aber im weiteren Verlauf der Abkühlung gleichzeitig mit der Zusammensetzung und dem Mengenverhältnis der Strukturelemente des Eutektikums längs DF bzw. EG fortschreitende Änderungen erleidet.

Der Verlauf der Abkühlung der Schmelzen von verschiedener Zusammensetzung ist hiernach aus dem Schmelzdiagramm Fig. 14 ohne weiteres abzulesen. Eine Schmelze von der durch den Punkt 1 gekennzeichneten Zusammensetzung beginnt bei der Temperatur t_1 zu erstarren, bei der die durch 1 gezogene Senkrechte die L -Kurve trifft. Die zuerst ausgeschiedenen Kristalle haben diejenige Zusammensetzung, welche durch den mit t_1 auf der gleichen Horizontalen gelegenen Punkt s_1 der zugehörigen S -Kurve gegeben ist. Bei fortschreitender Abkühlung ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze längs aC , bis bei der Temperatur des Punktes s' , in dem die Vertikale 1 die aD -Kurve

kreuzt, der letzte Rest der Schmelze von der Zusammensetzung l' verschwindet, während die feste Masse — vorausgesetzt ist ein so langsamer Verlauf der Abkühlung, daß die Zusammensetzung der Kristalle jeweils den geänderten Gleichgewichtsbedingungen zu folgen vermochte — in allen ihren Teilen die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze wiedererlangt hat. Die Abkühlungskurve weist demnach ein Kristallisationsintervall auf. Schneidet die Vertikale 1 dann etwa noch den Kurvenzweig DF , so beginnt bei der Temperatur des Schnittpunkts eine Entmischung der festen Masse in zwei verschiedene feste Phasen; doch ist dieser Vorgang erfahrungsgemäß nur mit einer so geringen Wärmetönung verbunden, daß nur wenig Hoffnung besteht, ihn an einem entsprechenden Knick der Erkaltungskurve zu erkennen.

Eine Schmelze 2, deren Konzentration genau dem durch den Endpunkt D der eutektischen Horizontalen bezeichneten Verhältnis entspricht, beginnt bei der Temperatur des Schnittpunkts l_2 zwischen der Vertikalen 2 und der L -Kurve Kristalle von der Zusammensetzung s_2 abzusondern. Im Verlauf der Abkühlung werden die Schmelze und die Kristalle fortgesetzt reicher an B , während die Menge der ersteren auf Kosten der letzteren zunimmt, bis in D die ganze Masse zu einer einheitlichen festen Lösung erstarrt ist, die dann bei weiterer Temperaturabnahme eine Spaltung längs DF und EG erfährt. Die Erstarrung einer Schmelze 3, deren Konzentration zwischen D und C liegt, beginnt in l_3 mit Kristallen von der Zusammensetzung s_3 und setzt sich längs aC bis zum eutektischen Punkt C fort; dann ist neben der festen Lösung D noch eine gewisse Menge der eutektischen Mischung C vorhanden, die bei weiterer Wärmeentziehung zu einem Konglomerat der festen Lösungen D und E erstarrt. Die Abkühlungskurve weist also nach dem in l_3 beginnenden Kristallisationsintervall den bekannten Haltepunkt auf, wogegen die unterhalb der eutektischen Temperatur sich vollziehende Änderung der Zusammensetzung und relativen Menge der Strukturbestandteile des Eutektikums nach dem früher Gesagten kaum in die Erscheinung tritt. Eine Schmelze 4 von der Zusammensetzung des Eutektikums erstarrt erst im Punkte C bei konstanter Temperatur. Das Verhalten der Schmelzen 5, 6 und 7 bedarf nach dem Gesagten keiner weiteren Erläuterung. Es sei noch darauf hingewiesen, daß Schmelzen wie 3 und 5 nach dem Erstarren inner-

halb des eutektischen Konglomerats primär ausgeschiedene Mischkristalle von der Zusammensetzung D bzw. E erkennen lassen und daß die relative Menge des Eutektikums sich während des Erstarrens durch die Dauer des Haltepunkts kundgibt, die, wie dies in Fig. 14 durch die gebrochene Gerade DcE dargestellt ist, vom Nullwert in D und E bis zum Maximum in C ansteigt.

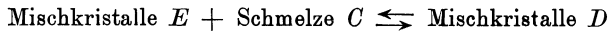
Bisher war vorausgesetzt worden, die Zusammensetzung der Schmelze sei verschieden von derjenigen der beiden mit ihr im Gleichgewicht stehenden festen Phasen. Nimmt man nun an, das Mischungsverhältnis der Schmelze nähere sich mehr und mehr demjenigen der einen festen Phase, bis beide schließlich zusammenfallen, so verschwindet naturgemäß der betreffende Teil der eutektischen Horizontalen, und nach dem in § 6 Gesagten treffen die L - und die S -Kurve von dieser Seite her mit horizontaler Tangente zusammen, gehen also kontinuierlich in den noch vorhandenen Teil der eutektischen Horizontalen über. Läßt man auch die Mischungslücke zwischen der Schmelze und der anderen festen Lösung verschwinden, so tritt an Stelle des eutektischen Punktes ein der L - und S -Kurve gemeinsamer Punkt mit horizontaler Tangente, und an Stelle des Schmelzdiagramms der Fig. 14 tritt dasjenige der Fig. 13, welches das von Roozeboom als Typus III beschriebene Verhalten zur Darstellung bringt.

Nimmt man dagegen an, die Mischungslücke DE wachse bis zu den Konzentrationen 0 und 100, die eutektische Horizontale erstrecke sich also über die ganze Breite des Schmelzdiagramms, so gehen die Kurvenäste aD und DF bzw. bE und EG in die Vertikalen Aa und Bb über, und aus der beschränkten Mischbarkeit im kristallisierten Zustande wird die der Fig. 6 zugrunde liegende vollkommene Nichtmischbarkeit, die sich hiernach als ein Grenzfall des hier untersuchten allgemeineren Typus V von Roozeboom präsentiert.

Die zweite, von Roozeboom als Typus IV bezeichnete Möglichkeit des Gleichgewichts zwischen einer Schmelze und zwei Arten von Mischkristallen aus denselben Komponenten, aber von anderer prozentischer Zusammensetzung wie die Schmelze ist dann gegeben, wenn die letztere mehr von einer der Komponenten enthält als die beiden festen Phasen. Es sei dies die A -Komponente; Fig. 15 repräsentiert dann das Schmelzdiagramm dieses Typus. Ein eutektischer Punkt ist nicht vorhanden; vielmehr

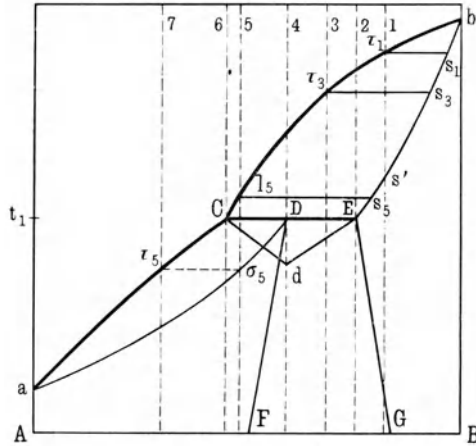
variiert die Temperatur, bei der die Mischungen von verschiedenem Prozentgehalt zu erstarren beginnen, vom Schmelzpunkt der einen Komponente bis zu demjenigen der anderen beständig im gleichen Sinne. Doch weist die Schmelzkurve aCb einen Knickpunkt C auf, dessen Vorhandensein sich aus folgender Erwägung ergibt. Die Temperatur t_1 des Knickpunktes C ist diejenige, bei der die Schmelze, deren Zusammensetzung der Knickpunkt repräsentiert,

mit den beiden festen Lösungen von der Zusammensetzung D und E im Gleichgewicht ist. Bei dieser Temperatur vollzieht sich also zwischen diesen drei Phasen eine Reaktion, die bis zum Verschwinden von mindestens einer derselben dauern kann; doch kann offenbar weder die Schmelze aus der gleichzeitigen Verflüssigung von D und E hervorgehen, noch ist das Umgekehrte möglich, vielmehr muß die Reaktion der Gleichung



entsprechen, welche besagt, daß bei der Umwandlungstemperatur t_1 die Mischkristalle D , deren Zusammensetzung zwischen derjenigen der Mischkristalle E und der Schmelze C liegt, auf Kosten dieser beiden Phasen entstehen oder das Material für diese beiden abgeben. Und zwar verläuft die Reaktion im ersteren oder im letzteren Sinne, je nachdem dem System Wärme entzogen oder zugeführt wird. Oberhalb der Umwandlungstemperatur t_1 sind also die B -reicheren Kristalle E , unterhalb t_1 die A -reicheren Kristalle D stabil, und es folgt daraus, wie in § 5 gezeigt wurde, daß eine Fortsetzung des Kurvenastes aC zu Temperaturen oberhalb t_1 in das Gebiet rechts von bC , eine

Fig. 15.



Fortsetzung von bC unterhalb t_1 in das Gebiet rechts von aC führen würde.

Zu dem Aste bC der L -Kurve gehört, wie in Fig. 14, ein Ast einer S -Kurve, der die Zusammensetzung der mit den verschiedenen Schmelzen zwischen b und C im Gleichgewicht befindlichen festen Lösungen angibt und deshalb, wie an anderer Stelle nachgewiesen, rechts von bC zu liegen kommt. Derselbe führt von b zu E , denn dieser Punkt bezeichnet die Zusammensetzung der Mischkristalle, die bei der Temperatur t_1 mit der Schmelze C im Gleichgewicht sind und mit ihr die durch die obige Gleichung charakterisierte Umwandlung erleiden. Die letztere entspricht formell der eutektischen Kristallisation des in Fig. 14 dargestellten Falles, insofern sie bei konstanter Temperatur vor sich geht und insofern ihr alle Schmelzen unterliegen, deren Zusammensetzung zwischen den Grenzen C und E eingeschlossen ist. Demgemäß zeigen die Abkühlungskurven aller dieser Schmelzen auf der Geraden CE analog wie auf einer eutektischen Geraden einen Haltepunkt, dessen Dauer, wie in Fig. 15 durch die gebrochene Gerade CdE angedeutet ist, in D ein Maximum beträgt und nach C und E hin auf Null sinkt. Denn die Menge des aus C und E hervorgehenden D ist offenbar dann am größten, wenn bereits die ursprüngliche Schmelze die Zusammensetzung D hat, während sowohl B -reichere als auch B -ärmere Schmelzen nur weniger D liefern können. Die ersteren hinterlassen nach vollzogener Umwandlung noch einen Überschuß an fester Lösung E , wogegen von den Schmelzen, die B -ärmer sind als D , nach der Umwandlung noch ein gewisser Betrag der C -Schmelze übrig bleibt, die bei weiterer Erkaltung längs Ca Mischkristalle von der durch den S -Kurvenast Da bestimmten Zusammensetzung ausscheidet. Berücksichtigt man noch, daß das bei der Temperatur t_1 vorhandene Gleichgewicht zwischen den festen Lösungen D und E sich unterhalb dieser Temperatur längs der Kurvenäste DF und EG verschiebt, so ergibt sich folgendes Bild des Schmelzdiagramms:

1. Oberhalb aCb Gebiet des Flüssigen. 2. und 3. Innerhalb der krummlinigen Dreiecke aCD und bCE befindet sich eine Schmelze von der durch die Abszissenwerte der Kurvenäste aC und bC bestimmten Zusammensetzung im Gleichgewicht mit einer Kristallart, deren Zusammensetzung durch den auf gleicher Höhe

mit dem betreffenden Punkt der L -Kurve gelegenen Punkt der zugehörigen S -Kurve gegeben ist. Das Mengenverhältnis zwischen flüssiger und fester Phase für einen Punkt innerhalb der bezeichneten Gebiete entspricht dem umgekehrten Verhältnis der horizontalen Entfernungen des betreffenden Punktes von der L - und S -Kurve. 4., 5. und 6. Unterhalb $aDEb$ ist alles fest, und zwar bezeichnen $AaDF$ und $GEbB$ die Gebiete ungesättigter fester Lösungen von B in A bzw. von A in B , während im Gebiete $FDEG$ zwei gesättigte feste Lösungen, deren Zusammensetzung für jeden Punkt dieses Gebietes den auf gleicher Höhe mit demselben gelegenen Punkten der Kurvenäste DF und EG entspricht, miteinander im Gleichgewicht stehen.

Je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze bietet somit der Abkühlungsvorgang derselben folgende Merkmale.

Eine Schmelze von der Zusammensetzung 1 beginnt bei der Temperatur τ_1 ihres Schnittpunktes mit dem L -Kurvenast bC Kristalle auszuscheiden, deren Zusammensetzung zuerst dem mit τ_1 auf gleicher Höhe gelegenen Punkt s_1 der S -Kurve entspricht. Nach genügend langsamer Abkühlung ist schließlich in s' die ganze Masse zu einheitlichen Kristallen erstarrt; die Abkühlungskurve weist demgemäß ein durch Knicke eingeschlossenes Kristallisationsintervall auf. Beim Durchtritt der Vertikalen 1 durch den Kurvenast EG wird die feste Lösung von A in B gesättigt und spaltet sich bei weiterer Temperaturabnahme in zwei durch die Kurvenäste EG und DF gekennzeichnete Kristallarten. Ganz dasselbe wie für 1 gilt auch für eine Schmelze 2 von der Zusammensetzung E ; nur beginnt hier die Spaltung alsbald unterhalb der Umwandlungstemperatur t_1 . Die Schmelze 3 beginnt bei der Temperatur τ_3 Kristalle von der Zusammensetzung s_3 auszuscheiden, bei der Temperatur t_1 haben die flüssige und die feste Phase bzw. die Zusammensetzung C und E und ein Teil der letzteren setzt sich mit der ersteren zu D -Kristallen um. Die Abkühlungskurve zeigt also ein Kristallisationsintervall mit darauf folgendem Haltepunkt (dessen Dauer bei der Schmelze 4 von der Zusammensetzung D ein Maximum beträgt), während die nachfolgende Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den beiden festen Phasen, wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde, die weitere Abkühlung nicht merklich verzögert. Die Schmelze 5, deren Zusammensetzung zwischen C und D liegt, beginnt bei der

Temperatur t_5 Kristalle s_5 auszuscheiden; bei der Temperatur t_1 besteht das System aus Schmelze C und Kristallen E und die letzteren setzen sich mit einem Teil der Schmelze zu Kristallen D um, während der Überschuß von C bei weiterer Temperaturerniedrigung längs Ca Kristalle von der durch Da bestimmten Zusammensetzung ausscheidet und in σ_5 bei der Temperatur τ_5 vollständig erstarrt. Die Abkühlungskurve zeigt ein Kristallisationsintervall zwischen t_5 und t_1 , einen Haltepunkt bei t_1 und ein zweites Intervall zwischen t_1 und σ_5 . Bei der Schmelze 6 von der Zusammensetzung C , die bei der Temperatur t_1 D -Kristalle auszuscheiden beginnt, sowie bei der A -reicheren Schmelze 7 fehlen das erste Intervall und der Haltepunkt und es bleibt nur das zweite Kristallisationsintervall zwischen den Temperaturen des Durchtritts der betreffenden Vertikalen durch die Äste Ca und Da der L - und S -Kurve.

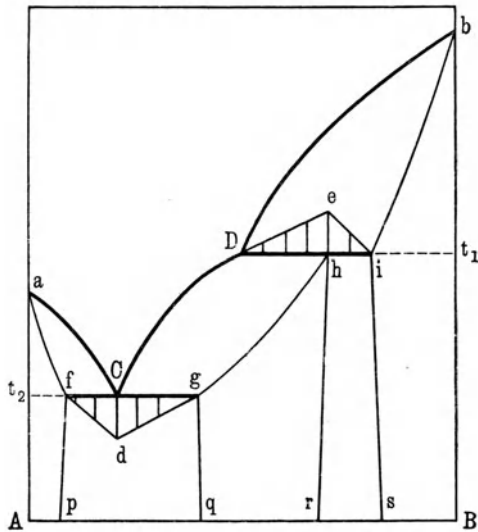
Auch bei dem Diagramm der Fig. 15 sind ähnlich wie bei demjenigen der Fig. 14 verschiedene Grenzfälle denkbar, je nachdem die Konzentrationsdifferenz CD oder die Mischungslücke DE oder beide gleichzeitig verschwinden oder DE bis zu vollständiger Nichtmischbarkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande anwächst. Im ersten Falle müssen, entsprechend früheren Darlegungen, die beiden von a beginnenden Kurvenäste horizontal in D einmünden, der zweite und dritte Fall führt zu den Typen I und Ia des lückenlosen Isomorphismus; der vierte Fall endlich, in dem C und D in die Konzentration Null des reinen A übergehen und daher auch a mit C und D zusammenfällt, ergibt sich auch aus dem Diagramm der Fig. 7, wenn man sich in demselben den Kurvenast aC bis zu völligem Verschwinden abnehmend denkt.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß die in diesem Paragraphen vorausgesetzte beschränkte Mischbarkeit im festen Zustande bei unbeschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande auch dann denkbar ist, wenn die beiden Komponenten A und B eine chemische Verbindung von der Formel A_mB_n miteinander eingehen. Es wird also das Bestehen einer Verbindung angenommen, die sowohl mit A wie mit B isomorph ist; nur soll der Isomorphismus mit der einen wie mit der anderen Komponente kein lückenloser sein. Von dem in Fig. 14 dargestellten Fall gelangt man auf solche Weise zu einem der Fig. 8 entsprechenden Diagramm mit einem Maximum der L - und S -Kurve bei der Zusammensetzung

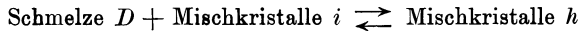
der Verbindung, sowie mit zwei Mischungslücken, die durch die Konzentrationen der gegenseitig gesättigten Lösungen zwischen A und A_mB_n , bzw. zwischen B und A_mB_n , begrenzt sind, und mit zwei eutektischen Mischungen aus dem einen und dem anderen Paar von gesättigten Lösungen. Eine Verdoppelung der Fig. 15 ist dagegen nicht möglich, weil ja der Zusammensetzung der Verbindung ein Maximum der Schmelzkurve entsprechen, diese also von hier aus nach beiden Seiten absteigen muß. Wohl aber ist ein Diagramm wie Fig. 16 denkbar, das ebenfalls zwei Mischungslücken aufweist und als eine Kombination der Typen V und IV (Fig. 14 und Fig. 15), oder auch als ein Analogon des in Fig. 9 dargestellten Falles aufgefaßt werden kann. Nach dieser letzteren Auffassung bilden die beiden Komponenten miteinander eine Verbindung A_mB_n von der durch den Punkt h gekennzeichneten Zusammensetzung.

Diese Verbindung ist sowohl mit A wie mit B beschränkt mischbar, kann aber nicht bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzt werden, vielmehr findet bei einer unterhalb desselben gelegenen Temperatur t_1 eine Spaltung in eine Schmelze D und eine feste Phase statt. Da auch die letztere, deren Zusammensetzung durch den Punkt i gegeben ist, aus Mischkristallen von A_mB_n und B besteht und auch unterhalb der Umwandlungstemperatur nur feste Lösungen derselben Komponenten längs hr und is miteinander im Gleichgewicht sind, so hat die Verbindung A_mB_n keine gesonderte Existenz. Ihre Zusammensetzung ist aber aus der maximalen Dauer he des Umwandlungspunktes bei der Tem-

Fig. 16.



peratur t_1 zu erkennen. In der Tat ist aus dem Schmelzdiagramm ohne weiteres abzulesen, daß Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen reinem B und i liegt, auf ihrer Abkühlungskurve ein Kristallisationsintervall, Schmelzen von einer zwischen i und D liegenden Zusammensetzung außerdem noch einen Haltepunkt aufweisen, welcher die bei der Temperatur t_1 gemäß der Gleichung



von links nach rechts verlaufende Reaktion kennzeichnet und offenbar dann von maximaler Dauer sein muß, wenn die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze derjenigen der Mischkristalle h entspricht. Der weitere Verlauf der Abkühlung des Überschusses an D -Schmelze, der nach der Umwandlung bei der Temperatur t_1 noch vorhanden ist, wenn die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze zwischen h und D liegt, sowie die Abkühlung der Schmelzen von höherem A -Gehalt als D stimmt mit dem bei anderen Gelegenheiten Gesagten vollständig überein und bietet daher zu besonderen Bemerkungen keine Veranlassung.

§ 8. Beschränkte Mischbarkeit im flüssigen Zustande.

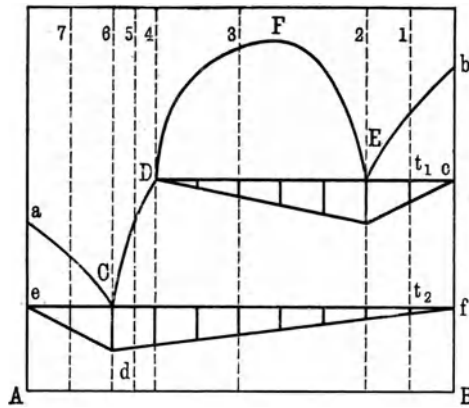
Es sind nun diejenigen Formen des Schmelzdiagrammes ins Auge zu fassen, die bei beschränkter Mischbarkeit der beiden Komponenten im flüssigen Zustande auftreten können. Da die Mischbarkeit der Stoffe im flüssigen Zustande größer zu sein pflegt als im festen, so wird beschränkte Mischbarkeit im flüssigen bei vollkommener Mischbarkeit im festen Zustande kaum jemals vorkommen; für die folgende Untersuchung sind daher nur die beiden Möglichkeiten vollkommener Nichtmischbarkeit oder beschränkter Mischbarkeit im festen bei beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande in Betracht zu ziehen. Auf alle Fälle muß, da der Erstarrungspunkt jeder der beiden Komponenten durch Zusatz der anderen erniedrigt wird, die L -Kurve aus zwei, von den Erstarrungspunkten der reinen Stoffe A und B abwärts zu einem eutektischen Punkt gehenden Ästen bestehen. Zu diesen gesellt sich aber gemäß den Ausführungen in § 2 das oberhalb einer bestimmten Grenze gelegene Stück einer Kurve wie PQR (Fig. 2); wir wollen annehmen, dasselbe lagere sich wie in Fig. 17 über den beim Erstarrungspunkt der höher schmelzenden Komponente beginnenden Ast der Schmelzkurve, so daß derselbe in zwei

gesonderte Stücke bE und DC getrennt erscheint. Die beiden Schnittpunkte E und D zwischen der Löslichkeits- und der Schmelzkurve liegen offenbar auf einer Horizontalen, d. h. sie gehören einer und derselben Temperatur an, denn jeder Punkt innerhalb des von der Löslichkeitskurve umschlossenen Gebietes repräsentiert einen Gleichgewichtszustand zweier flüssiger Phasen, deren Zusammensetzung durch die auf gleicher Ordinate mit ihm gelegenen Punkte der Löslichkeitskurve bestimmt ist. Weder unterhalb D noch unterhalb E ist also eine Fortsetzung der Löslichkeitskurve als Darstellung eines stabilen Gleichgewichtszustandes möglich; beim Durchtritt durch die Gerade DE findet, je nach der Richtung desselben, Erstarrung oder Schmelzung statt und diese Gerade bildet somit einen Teil der Schmelzkurve $aCDEb$.

Der Fig. 17 liegt ferner die Voraussetzung völliger Nichtmischbarkeit der beiden Komponenten im festen Zustande zugrunde. Danach zerfällt das Zustandsdiagramm in folgende Gebiete:

Oberhalb der Schmelzkurve $aCDEb$ ist alles flüssig und zwar ist 1. $aCDFEb$ die untere Grenze des Gebietes der einheitlichen Schmelze, während 2. in dem Gebiete zwischen der Löslichkeitskurve DFE und der Geraden DE zwei Schmelzen vorhanden sind, die sich nach ihren spezifischen Gewichten übereinanderlagern und deren Zusammensetzung und Mengenverhältnis für jeden Punkt des Gebietes in bekannter Weise von der Lage des Punktes zu den Kurvenästen abhängt. 3. Innerhalb aCe sind A -Kristalle im Gleichgewicht mit einer Schmelze, deren Zusammensetzung längs aC variiert. 4. In dem Gebiete $bEDCf$ findet Ausscheidung von B -Kristallen statt, und zwar unterhalb bE und DC im Gleichgewicht mit einer flüssigen Phase, deren Zusammensetzung

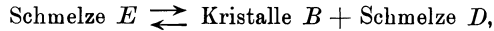
Fig. 17.



längs dieser Kurvenäste variiert, unterhalb DE im Gleichgewicht mit zwei flüssigen Phasen, deren Zusammensetzung durch D und E gegeben und deren Mengenverhältnis den Abständen von diesen Punkten umgekehrt proportional ist. Unterhalb eCf endlich ist alles kristallisiert und zwar gehört 5. das Rechteck $AeCd$ einem Überschuß aus primär ausgeschiedenen A -Kristallen innerhalb des Eutektikums aus A und B , und 6. das Rechteck $BfCd$ einem Konglomerat aus primär ausgeschiedenen B -Kristallen und demselben Eutektikum.

Die Abkühlung der Schmelzen von verschiedener Konzentration verläuft auf folgende Weise:

Eine Schmelze 1, deren Zusammensetzung zwischen reinem B und derjenigen des Punktes E liegt, scheidet zuerst längs bE reines B aus, bis ihre Temperatur und Konzentration bei E angelangt ist. Dort vollzieht sich bei weiterem Wärmeverlust gemäß der Reaktionsgleichung



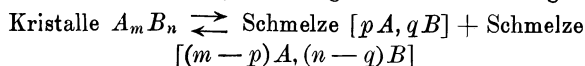
die bei Wärmeentziehung von links nach rechts und zwar, da es sich um ein vollständiges Gleichgewicht handelt, bei konstanter Temperatur t_1 vor sich geht, der Zerfall der Schmelze E in B -Kristalle und die B -ärmere Schmelze D . Diese letztere scheidet dann, wenn der Zerfall vollendet ist, bei weiter sinkender Temperatur längs DC abermals reines B aus, bis in C die Zusammensetzung des Eutektikums erreicht ist und bei konstanter Temperatur t_2 vollständige Erstarrung eintritt. Ebenso verhält sich eine Schmelze 2 von der Zusammensetzung E ; nur wird hier der Haltepunkt ohne weiteres erreicht und die Dauer desselben ist ein Maximum. Die Schmelze 3 scheidet sich auf der Löslichkeitskurve in zwei flüssige Phasen, deren Zusammensetzung, wenn die Temperatur auf t_1 gesunken ist, den Punkten D und E entspricht. Bei dieser Temperatur verläuft die durch obige Gleichung dargestellte Reaktion bis zum Verschwinden von E ; das weitere Verhalten entspricht demjenigen der Schmelzen 1 und 2. Bei den Schmelzen 4 und 5 beginnt die Erstarrung mit Ausscheidung von B längs DC und geht wie in den vorigen Fällen, wenn die Zusammensetzung des Eutektikums erreicht ist, bei konstanter Temperatur t_2 zu Ende. Die Schmelze 6, deren Zusammensetzung derjenigen des Eutektikums entspricht, erstarrt einheitlich bei der

eutektischen Temperatur t_2 ; bei der Schmelze 7 endlich geht der eutektischen Kristallisation eine Abscheidung von A -Kristallen längs aC voraus.

Die Abkühlungskurven der Schmelzen 1 bis 3 zeigen somit zwei Haltepunkte bei den Temperaturen t_1 und t_2 , die Schmelze 1 vorher noch einen Knick bei der Temperatur der beginnenden Kristallisation, während die Entmischung der flüssigen Phase bei 3 nicht mit merklicher Wärmetönung verbunden ist und daher keinen Knick der Abkühlungskurve bedingt. Die stattgehabte Entmischung tritt aber, falls die Komponente B von erheblich geringerem spezifischem Gewicht ist als A und falls nicht durch fortwährendes Rühren für innige Vermengung der flüssigen Phasen gesorgt wurde, mitunter in der Struktur der erstarrten Konglomerate deutlich zutage. Die Schmelzen 4 bis 7 zeigen den Haltepunkt t_2 , nicht aber den Haltepunkt t_1 , bei 4, 5 und 7 nach einem dem Beginn der Kristallisation entsprechenden Knick. Der Haltepunkt t_1 tritt bei Konzentrationen zwischen reinem B und D , der Haltepunkt t_2 bei allen Konzentrationen auf. Wie in der Abbildung dargestellt, ist die Dauer des ersteren ein Maximum bei E , diejenige des zweiten im eutektischen Punkt C ; die eine wie die andere nehmen nach beiden Seiten linear ab.

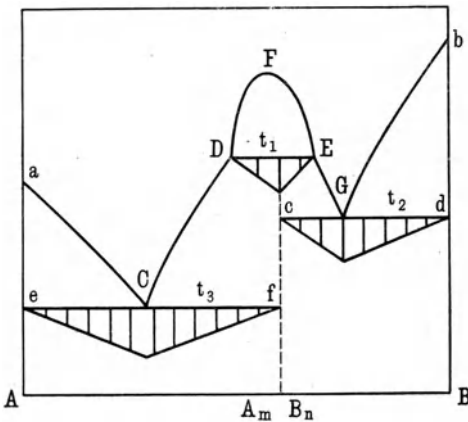
Der Fall, daß die beiden Komponenten A und B eine Verbindung A_mB_n miteinander bilden, die unzersetzt schmelzbar und im geschmolzenen Zustande mit einer der Komponenten, etwa mit A , beschränkt, mit B gar nicht mischbar ist, leitet sich aus dem eben betrachteten ohne weiteres ab, indem man zwei Diagramme wie Fig. 17 und Fig. 6 längs der A_mB_n -Ordinate aneinanderlegt. Man erhält ein Diagramm wie Fig. 8 mit einem der Zusammensetzung der Verbindung entsprechenden Maximum der L -Kurve; ein Unterschied besteht nur insofern, als der vom Maximum zum Eutektikum aus A und A_mB_n führende Ast der L -Kurve wie in Fig. 17 in zwei durch eine horizontale Gerade miteinander verbundene Teile zerfällt, zwischen denen das Gebiet der gegenseitigen Löslichkeit von A und A_mB_n eingeschlossen ist.

Anders dagegen, wenn die Verbindung A_mB_n nicht unzersetzt schmelzbar ist, sondern zu einem Gemenge zweier Flüssigkeiten schmilzt. Der Vorgang spielt sich gemäß der Gleichung



bei konstanter Temperatur und zwar bei Wärmezufuhr von links nach rechts, ab; die in eckige Klammern eingeschlossene Symbole geben die Zusammensetzung der beiden Schmelzen an. Fig. 18 stellt das Schmelzdiagramm für diesen Fall dar; man erkennt, daß Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen den durch die obige Gleichung charakterisierten Grenzen D und E liegt, sich beim Kreuzen der Löslichkeitskurve DFE in zwei gesonderte flüssige Phasen spalten, deren Zusammensetzung, wenn die Temperatur t_1 erreicht ist, den Punkten D und E entspricht und zwischen denen dann die obige Reaktion vor sich geht. Die Abkühlungskurven dieser Schmelzen weisen also einen Haltepunkt auf, dessen Dauer bei der Schmelze von der Zusammensetzung

Fig. 18.



auf, dessen Dauer bei der Schmelze von der Zusammensetzung $A_m B_n$ ein Maximum, bei D und E gleich Null ist. Förderlich für den vollständigen Verlauf der Reaktion ist gegenseitiges Durchrühren der beiden flüssigen Phasen. Je nachdem die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze zwischen $A_m B_n$ und E oder D

liegt, bleibt nach vollendeter Umsetzung noch ein Überschuß an E - oder D -Schmelze zurück, die längs EG oder DC , ganz wie bei dem in Fig. 8 dargestellten Fall, weiter $A_m B_n$ ausscheidet, bis in G bzw. in C eutektische Erstarrung eintritt.

Kehren wir nun nochmals zum Fall der Fig. 17 zurück, setzen aber anstatt der völligen Nichtmischbarkeit der beiden Komponenten im kristallisierten Zustand auch für diesen letzteren beschränkte Mischbarkeit voraus, so ist das Diagramm der Fig. 17 in der Weise abgeändert zu denken, daß $aCDEb$ nur mehr eine L -Kurve repräsentiert, während in a und b S -Kurven beginnen, welche die Zusammensetzung der bei den verschiedenen Temperaturen mit den jeweiligen Schmelzen bzw. untereinander im

Gleichgewicht stehenden festen Lösungen angeben. Die Löslichkeitskurve bleibt dieselbe wie in Fig. 17; bei der Umwandlungstemperatur t_1 vollzieht sich aber jetzt eine Reaktion zwischen der Schmelze E einerseits, der Schmelze D und den bei dieser Temperatur gesättigten Mischkristallen andererseits, und demgemäß reicht auch der Haltepunkt nur bis zur Konzentration dieser letzteren anstatt bis zum reinen B . Ebenso besteht das in C erstarrende Eutektikum nicht aus den reinen Komponenten A und B , sondern aus zwei Arten gesättigter Mischkristalle, deren Zusammensetzung zugleich die Endpunkte des eutektischen Haltepunktes angibt.

§ 9. Polymorphe Umwandlungen. In den bisher untersuchten Fällen des Gleichgewichts heterogener Systeme hatte der Zustand der festen Phasen, soweit nicht Temperaturänderungen und damit verbundene Verschiebungen der gegenseitigen Löslichkeit der Komponenten in Betracht kamen, als keiner weiteren Veränderung unterworfen gegolten. Dennoch sind auch in bereits erstarrten Systemen Umwandlungen möglich, sei es durch die in § 1 dieses Abschnittes erwähnte Polymorphie, d. h. durch die Fähigkeit vieler Stoffe, in verschiedenen Kristallformen aufzutreten, sei es infolge chemischer Prozesse, die selbst zwischen festen Körpern keineswegs so selten sind, wie man früher annehmen mochte. Die Erstarrungsbilder von Systemen, in denen sich derartige Vorgänge abspielen, sind von Tammann und insbesondere von Roozeboom eingehend untersucht worden und sollen im folgenden an einigen Beispielen dargelegt werden.

Es sei zunächst angenommen, die beiden Komponenten A und B des Systems seien im flüssigen Zustande vollkommen, im festen gar nicht mischbar. Aus den erstarrenden Schmelzen scheidet sich dann, je nach ihrer Zusammensetzung, die eine oder die andere Komponente in reinem Zustande aus, und wenn eine derselben, etwa A , bei einer unterhalb der eutektischen Temperatur t_1 gelegenen Temperatur t_2 aus einer β -Form in eine α -Form übergeht, so bedingt die hierbei freiwerdende Umwandlungswärme auf den Abkühlungskurven einen Haltepunkt, dessen Dauer lediglich von dem A -Gehalt der Schmelze abhängt und demnach, wie in Fig. 19 dargestellt, vom Maximum für reines A bis zum Nullwert für reines B linear abnimmt. Denn da die

beiden Komponenten im festen Zustande als gesonderte Phasen nebeneinander bestehen, so kann auch eine Umwandlung der einen durch die Gegenwart der anderen nicht beeinflusst werden.

Handelte es sich dagegen, anstatt der Umwandlung der einen Komponente, um eine bei der Temperatur t_2 zwischen den Kristallen von A und B stattfindende chemische Reaktion, als deren Resultat eine Verbindung $A_m B_n$ aufträte, so würde auch dieser mit Wärmeentwicklung verbundene Vorgang auf den Abkühlungskurven durch einen Haltepunkt kenntlich werden; die Dauer des Haltepunktes würde jedoch, wie in Fig. 20 dargestellt, bei der

Fig. 19.

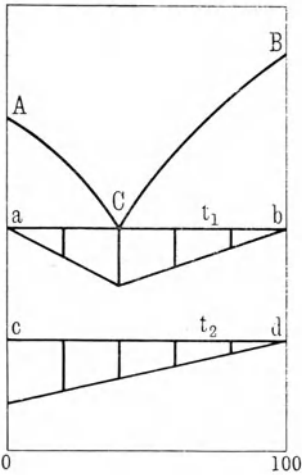
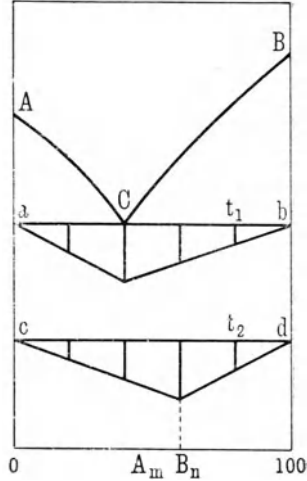


Fig. 20.



Schmelze von der Zusammensetzung $A_m B_n$ ein Maximum beitragen und nach beiden Seiten linear abnehmen, um bei den reinen Komponenten gleich Null zu werden.

Wesentlich mannigfaltiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Komponenten sowohl im flüssigen wie im festen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind. Nehmen wir zunächst an, jede der beiden Komponenten existiere für sich allein in zwei verschiedenen Formen mit bestimmtem Umwandlungspunkte, die Umwandlungen seien reversibel und die vollständige Mischbarkeit, die für die oberhalb der Umwandlungstemperaturen bestehenden β -Formen von A und B vorausgesetzt wurde, gelte

auch für die unterhalb des Umwandlungspunktes beständigen α -Formen. Dann lassen sich nach Roozeboom die für den Erstarrungsvorgang gefundenen Resultate ohne weiteres auch auf die Umwandlung übertragen und es sind auch hier dieselben Typen möglich, wie sie dort gefunden wurden: eine kontinuierliche, vom niedrigsten zum höchsten Umwandlungspunkte fortwährend ansteigende Umwandlungskurve wie in Fig. 11; eine kontinuierliche Kurve mit Maximum oder Minimum wie in Fig. 12 und 13, oder eine solche mit Wendepunkt und horizontaler Tangente in demselben. Wie dort die Erstarrung, so erstreckt sich

Fig. 21.

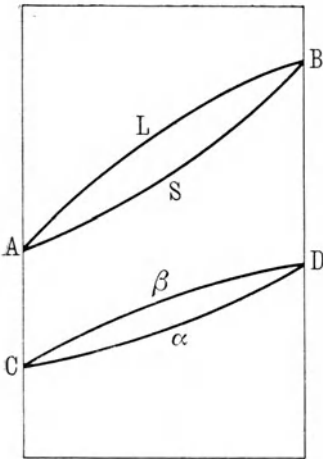
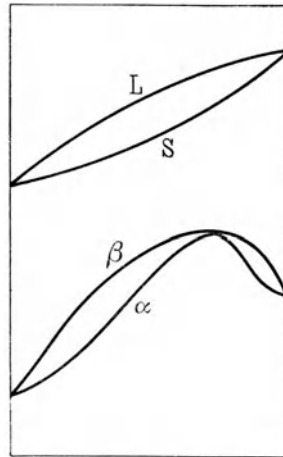


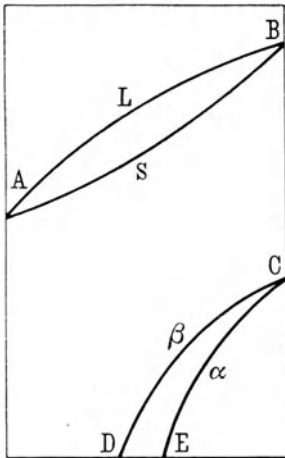
Fig. 22.



auch hier die Umwandlung einer Mischung über ein größeres oder kleineres Temperaturintervall, so daß die bei einer bestimmten Temperatur miteinander im Gleichgewicht befindlichen β - und α -Mischkristalle im allgemeinen verschiedene Zusammensetzungen haben, die durch die Endpunkte der bei den betreffenden Temperaturen zwischen der β - und der α -Kurve gezogenen Horizontalen bestimmt sind; nur in den erwähnten ausgezeichneten Punkten haben, wie dort die Schmelze und die feste Phase, so auch hier die beiden Formen von Mischkristallen die gleiche Zusammensetzung. Da man sich nun jeden dieser Umwandlungstypen mit den verschiedenen Erstarrungstypen kombiniert denken

kann, so ergibt sich daraus eine beträchtliche Zahl von Möglichkeiten, von denen hier nur zwei, nämlich die Kombination des Erstarrungstypus ohne Maximum, Minimum oder Wendepunkt mit einem ebensolchen Umwandlungstypus (Fig. 21), sowie mit dem Umwandlungstypus mit Maximum (Fig. 22) als Beispiele dargestellt sind. Vorausgesetzt ist dabei, daß, wie der Erstarrungspunkt, so auch der Umwandlungspunkt der reinen *B*-Kristalle höher liegt als derjenige der *A*-Kristalle. Eine Verschiedenheit ist auch dann noch insofern denkbar, als der Umwandlungspunkt *D* der *B*-Komponente (Fig. 21) tiefer oder höher liegen

Fig. 23.



kann als der Schmelzpunkt *A* der anderen Komponente. Der Abkühlungsvorgang einer Mischung von bestimmter Konzentration wird dadurch nicht beeinflusst, da ja stets zwischen der *S*-Kurve und der β -Kurve die β -Kristalle, unterhalb der α -Kurve die α -Kristalle beständig sind. Wohl aber ändert sich der Zusammenhang der Erscheinungen bei konstanter Temperatur mit der gegenseitigen Lage der Punkte *A* und *D*; denn wenn *A* höher liegt als *D*, so können bei konstanter Temperatur entweder nur Schmelze und β -Mischkristalle oder nur β - und α -Mischkristalle nebeneinander bestehen, während

im entgegengesetzten Falle beide Komplexe bei einer und derselben Temperatur möglich sind.

Tritt nur eine der beiden Komponenten, etwa *B*, für sich allein in zwei verschiedenen Kristallformen auf, während *A* keinen Umwandlungspunkt hat, so muß gleichwohl, wenn die im vorigen Falle gemachte Voraussetzung der vollständigen Mischbarkeit auch unterhalb des Umwandlungspunktes der *B*-Komponente, d. h. für deren α -Form, gelten soll, die *A*-Komponente ebenfalls in einer α -Form existenzfähig sein. Die α -Form von *A* ist aber notwendig metastabil und der Zusammenhang der verschiedenen Formen wird nach Roozeboom durch das Diagramm der Fig. 23

ausgedrückt. Dasselbe besagt, daß eine Umwandlung der Mischkristalle nur bis zu einem gewissen, durch den Punkt *D* bezeichneten Minimum des *B*-Gehaltes derselben stattfindet; unterhalb dieser Grenze ist die α -Form der *B*-Kristalle selbst bei den tiefsten Temperaturen des Diagramms nicht imstande, die gleiche Form auch bei den *A*-Kristallen aufrecht zu erhalten.

Es soll nun aber im Folgenden wieder angenommen werden, daß jede der beiden Komponenten einen Umwandlungspunkt habe, daß also jede für sich allein im festen Zustande oberhalb einer bestimmten Temperatur in einer β -Form, unterhalb dieser Temperatur in einer α -Form stabil sei. Abweichend von den in

Fig. 24.

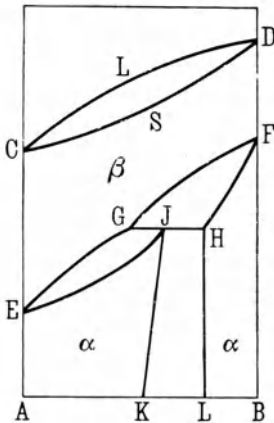


Fig. 25.

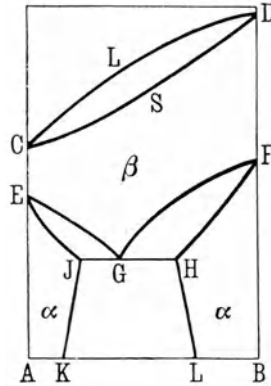


Fig. 21 und 22 dargestellten Fällen soll indessen nur bei den β -Formen lückenloser Isomorphismus bestehen, die Mischbarkeit der α -Formen dagegen nur unvollkommen sein. Dann gelten für die Umwandlung der beiden Formen die Roozeboomschen Typen IV und V des Schmelzdiagramms, und man erhält, indem man diese Typen mit dem Typus I der Schmelzkurve für lückenlosen Isomorphismus vereinigt, die beiden Diagramme Fig. 24 und 25. In denselben liegt oberhalb *L* das Gebiet der Schmelze, zwischen *L* und der Kurve *EGF* das Gebiet der homogenen β -Mischkristalle; *A E J K* und *L H F B* sind Gebiete homogener α -Mischkristalle, während in *EGJ* Mischkristalle der β -Form mit α -Mischkristallen von der durch die Kurve *EJ* bestimmten

Zusammensetzung, in FGH ebenfalls Mischkristalle der β -Form mit α -Mischkristallen, deren Zusammensetzung nunmehr durch den Kurvenast FH bestimmt ist, im Gleichgewicht sind, und das Gebiet $JHLK$ Konglomeraten längs JK und HL konjugierter α -Mischkristalle angehört. Die Horizontale GJH in Fig. 24 bezeichnet einen Haltepunkt, auf dem sich die Umwandlung β -Mischkristalle $G + \alpha$ -Mischkristalle $H \rightleftharpoons \alpha$ -Mischkristalle J bei konstanter Temperatur abspielt, und ebenso repräsentiert die Horizontale JGH der Fig. 25 den durch die Umwandlung β -Mischkristalle $G \rightleftharpoons \alpha$ -Mischkristalle $J + \alpha$ -Mischkristalle H bedingten Haltepunkt.

Wird ferner angenommen, daß bereits die Mischkristalle der β -Form eine diskontinuierliche Reihe bilden oder daß die Komponenten A und B sich schon aus ihren Schmelzen in verschiedenen Kristallgattungen abscheiden, so ergeben sich kompliziertere Typen des Erstarrungs- bzw. Umwandlungsdiagramms, deren Verfolgung hier zu weit führen würde und bezüglich deren auf die Arbeit von Roozeboom¹⁾ verwiesen werden muß.

III. Untersuchungsmethoden.

§ 1. **Thermische Analyse.** Aus den Darlegungen des vorigen Abschnittes erhellt zur Genüge, wie der Abkühlungsverlauf einer Schmelze mit den während desselben stattfindenden Umwandlungen physikalischer oder chemischer Natur verknüpft ist und welche Schlüsse deshalb aus der Beobachtung dieses Verlaufes mit Bezug auf die Zusammensetzung und die Struktur des erstarrten Systems gewonnen werden können. Ganz Ähnliches gilt von den Erscheinungen während der Erwärmung eines starren Systems. Beide Gruppen von Erscheinungen, namentlich aber die unter geeigneten Bedingungen leichter ausführbare Beobachtung des Abkühlungsvorganges, bilden daher die Grundlage eines von Tammann als thermische Analyse bezeichneten Verfahrens, welches zumal beim Studium der Legierungen überaus wertvolle

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 413 (1899).

Dienste leistet, weil hier die Undurchsichtigkeit des Materials etwaige Änderungen in demselben nicht direkt zu erkennen gestattet, während andererseits die hohe Temperatur, bei der die meisten Legierungen schmelzen oder zu erstarren beginnen, die mechanische Trennung einer Schmelze von den aus ihr ausgeschiedenen Kristallen zum Zweck gesonderter chemischer Untersuchung fast unmöglich macht.

Prinzipiell erscheint das Verfahren der thermischen Analyse ungemein einfach — ein jedes der Zustandsdiagramme des vorigen Abschnittes repräsentiert ja lediglich die Zusammenfassung der auf den Abkühlungskurven einer Anzahl Schmelzen von verschiedener prozentischer Zusammensetzung beobachteten Knicke und Haltepunkte — seine Ausführung setzt aber eine Reihe von Bedingungen voraus, von deren genauer Erfüllung die Möglichkeit einer zuverlässigen Deutung der unmittelbaren Beobachtungsergebnisse abhängt. Auf die technische Seite des Verfahrens kann hier nur in wenigen Worten hingewiesen werden. Die Abkühlungskurven werden in der Weise aufgenommen, daß man die zu untersuchende Legierung in einem Tontiegel oder einem Probierröhr aus Porzellan oder Magnesia zunächst erheblich über die Temperatur der vollständigen Verflüssigung erhitzt und dann, während sie in demselben Behälter und von einem geeigneten Schutzmantel umgeben sich selbst überlassen ist, in regelmäßigen kurzen Zeitintervallen die Angaben eines in die Masse tauchenden thermometrischen Apparates notiert. Oxydierbare Metalle müssen dabei mit einer Schicht von Holzkohle, Wachs usw. bedeckt oder durch eine Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre geschützt sein. Für die Temperaturmessung kommen, da Quecksilberthermometer nur innerhalb eines beschränkten Temperaturintervalles zu verwenden sind, schon um der Einheitlichkeit des Verfahrens willen in erster Linie Thermolemente in Betracht, und zwar entweder solche, deren einer Draht aus Platin und deren anderer Draht aus einer Legierung von Platin mit 10 Proz. Rhodium besteht, oder solche aus reinen Iridium und einer Legierung von Iridium und 10 Proz. Ruthenium. Die ersteren sind bis zu Temperaturen von 1600° C verwendbar, die letzteren bis etwa 2000° C. Die mit einem Galvanometer zu messende elektromotorische Kraft eines solchen Elementes ist eine bekannte, allerdings bei jedem Apparat gelegentlicher Kontrolle bedürftige Funktion der Differenz zwischen der

Temperatur der Verbindungsstelle der beiden Drähte, die, von einem Schutzrohr aus Porzellan oder Magnesia umgeben, in die geschmolzene Legierung taucht, und der durch Wasser oder schmelzendes Eis konstant zu erhaltenden Temperatur der Verbindungen der erwähnten Drähte mit den zum Galvanometer führenden Kupferdrähten. Mit Hilfe dieser Funktion werden die am Galvanometer gemachten Ablesungen in Temperaturen umgerechnet, sofern nicht die Galvanometerskala ohne weiteres die Temperaturen angibt. An die Stelle der subjektiven Beobachtung ist ferner die selbsttätige photographische Registrierung der Galvanometerausschläge getreten, die besonders bei raschem Verlauf der Abkühlung Vorteile bietet; besondere Apparate zeichnen auch anstatt der jeweiligen Temperatur die zeitliche Änderung derselben, d. i. die Abkühlungsgeschwindigkeit oder deren reziproken Betrag, als Funktion der Zeit fortlaufend auf.

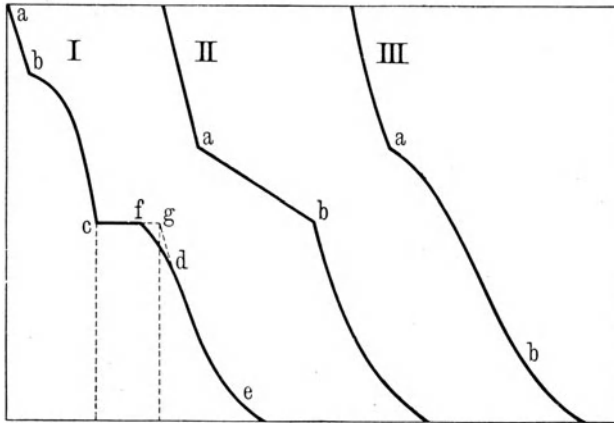
Selbstverständlich können die Abkühlungskurven verschiedener, aus denselben Komponenten aufgebauter Schmelzen nur dann zu einem Diagramm vereinigt werden, wenn die Abkühlung bei allen unter gleichen Bedingungen stattgefunden hat. Vor allem müssen daher stets Behälter von gleicher Größe und Oberflächenbeschaffenheit innerhalb der nämlichen Schutzhülle, sowie wenigstens angenähert gleiche Volumina der verschiedenen Schmelzen verwendet werden. Die daraus sich ergebenden Gewichts-differenzen sind, bei normalem Verlauf der in den Schmelzen sich abspielenden Prozesse, auf die gemessenen Temperaturen dieser letzteren ohne Einfluß; dagegen müssen die beobachteten Haltezeiten auf gleiches Gewicht umgerechnet werden.

Der Beginn einer Kristallisation oder einer polymorphen Umwandlung wird nicht selten durch Unterkühlung oder Übersättigung verzögert, d. h. die Schmelze oder die bei höherer Temperatur beständige Kristallform kühlt sich mehr oder minder tief unter diejenige Temperaturgrenze ab, bei der sie mit den zuerst sich ausscheidenden Kristallen bzw. mit der anderen Kristallform im stabilen Gleichgewicht ist. Eine geringfügige Ursache vermag dann die Reaktion einzuleiten; aber die durch dieselbe entwickelte Wärme genügt nicht immer, um die Temperatur bis auf den dem normalen Prozeß oder dem normalen Beginn desselben entsprechenden Betrag ansteigen zu lassen. Umrühren oder Schütteln, besser noch Impfen mit einer geringen Menge des Reaktions-

produktes reicht hin, um der geschilderten Verzögerung des Reaktionsbeginns vorzubeugen. Wenn dann die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion sich innerhalb der beteiligten Masse ausbreitet, groß ist gegen die Geschwindigkeit, mit der die bei der Reaktion entwickelte Wärme beseitigt wird, so wird die in der Zeiteinheit sich umwandelnde Stoffmenge nur durch den Betrag der Wärmeabfuhr bestimmt, und die Temperatur bleibt z. B. während eines eutektischen Kristallisationsvorganges so lange konstant, bis die Schmelze vollständig kristallisiert ist.

Den theoretischen Ausführungen des vorigen Abschnitts lag diese Voraussetzung stillschweigend zugrunde; die wirklich auf-

Fig. 26.



genommenen Abkühlungskurven zeigen aber stets ein wesentlich anderes Bild. So gibt Fig. 26 I die Abkühlungskurve einer Schmelze wieder, aus der zuerst bei sinkender Temperatur eine der Komponenten kristallisiert, worauf dann eutektische Erstarrung folgt. Während der Abkühlung der Schmelze sinkt die Temperatur längs des Kurvenstückes *ab*; die den Beginn der Kristallisation begleitende Verzögerung der Abkühlung ist durch einen scharfen Knick *b*, der Übergang ins Eutektikum durch einen zweiten Knick *c* deutlich gekennzeichnet, dagegen fehlt der dem Ende der eutektischen Kristallisation entsprechende Knick und statt dessen fällt die Temperatur von einem Punkte *f* an zuerst langsam, dann rascher bis zu einem Wendepunkt *d*, von dem ab

die weitere Erkaltung der nunmehr gänzlich erstarrten Masse dem Newtonschen Gesetze gemäß mit abnehmender Geschwindigkeit längs *de* fortschreitet.

Die Ursache dieser Anomalie ist, wie Tammann bemerkt, darin zu suchen, daß von einem gewissen Punkte ab die Angaben des thermometrischen Apparates nicht mehr den Temperaturen der Schmelze entsprechen, weil diese nicht allein durch die Tiegelwandung, sondern auch durch das Thermometer Wärme abgibt und deshalb gleichzeitig von außen und von innen her erstarrt. Mit dem Fortschreiten der Erstarrung reduziert sich der noch flüssige Teil mehr und mehr auf eine mittlere Zone, während das Thermometer von einer festen Hülle eingeschlossen ist, deren Temperatur erheblich unter die Erstarrungstemperatur der Schmelze sinken kann; je größer der Wärmeverlust durch das Thermometer und je geringer das Leitungsvermögen der erkaltenden Masse, um so unvollkommener wird jener Verlust durch die Kristallisationswärme der Schmelze gedeckt und um so näher rückt auf der Abkühlungskurve der Punkt *f* zum Punkte *c*. Erhitzt man den oberen Teil des Thermometers, so verhindert oder verringert man den Wärmeverlust durch dasselbe; zuverlässiger aber erhält man nach Tammann die Dauer des Haltepunktes, indem man im Wendepunkt *d*, in welchem die Erstarrung vollendet ist, an die Abkühlungskurve eine Tangente legt, welche die eutektische Horizontale im Punkte *g* schneidet. Die Entfernung *gc* entspricht der Dauer der Kristallisation in dem von der theoretischen Behandlung vorausgesetzten idealen Fall und wird der Konstruktion der Zustandsdiagramme zugrunde gelegt.

Eine geeignete Kontrolle der Abkühlungskurven erhält man mitunter durch Aufnahme von Erhitzungskurven, das heißt der Temperaturänderungen eines Systems während gleichmäßiger Wärmezufuhr zu demselben. Freilich läßt sich die letztere nur beim elektrischen Ofen, in dem die Wärmeentwicklung als Funktion des Stromverbrauchs zu regulieren ist, mit hinreichender Genauigkeit überwachen. Überhitzungen kommen selbst bei Gemischen, obwohl hier die Schmelztemperatur tiefer liegt als diejenige der höher schmelzenden der beiden Komponenten, nur selten vor, dagegen bedingt die Erhitzung von außen her, daß die Temperaturangaben des Thermometers Verzögerungen erleiden und z. B. noch eine gewisse Zeit nach dem Beginn des Schmel-

zens weiter ansteigen. Will man die Dauer von Haltepunkten bestimmen, so ist also auch hier eine ähnliche Korrektur wie bei den Abkühlungskurven erforderlich.

Hat man die erforderlichen Korrekturen vorgenommen, so sollte die Dauer der Haltezeiten, welche ein Maß für die aus den verschiedenen Schmelzen abgeschiedenen Mengen des Eutektikums liefert, in einem Diagramm, dessen Abszissen nach Gewichtsprozenten fortschreiten, vom Maximalwert aus nach beiden Seiten linear gegen Null abnehmen. Man findet indessen nicht selten ein abweichendes Verhalten: Die eutektischen Zeiten nehmen vom Maximum aus langsamer gegen Null ab als im theoretischen Fall, und ihr Verlauf wird demgemäß nicht durch eine gebrochene Gerade, sondern durch eine gegen die Konzentrationsachse konkave Kurve mit dem Maximum im eutektischen Punkte dargestellt, oder die Abnahme erfolgt zu rasch, und man erhält zwei gegen die Konzentrationsachse konvexe, im eutektischen Punkte in einer Spitze zusammentreffende Kurvenäste. Die erstere Anomalie erklärt sich daraus, daß im Verlauf der Erstarrung einer Schmelze die Temperatur der Umgebung sinkt, anstatt der theoretischen Forderung gemäß konstant zu bleiben, und daß daher auch der Wärmeverlust pro Zeiteinheit im Verlauf der Erstarrung wächst und durch die freiwerdende Wärme immer unvollkommener gedeckt wird. Die Differenz macht sich um so mehr bemerkbar, je länger die Erstarrung dauert, und die längeren Haltepunkte werden dadurch im Verhältnis zu den kürzeren stärker reduziert. Die entgegengesetzte Anomalie der zu raschen Abnahme der eutektischen Haltezeiten zu beiden Seiten des Maximums oder des zu langsamen Ansteigens derselben von den Nullwerten aus ist nach Ruer auf Unterkühlungen zurückzuführen, die besonders dann eintreten können, wenn geringe Mengen Eutektikum zwischen großen Mengen der einen Kristallart verteilt zur Ausscheidung gelangen.

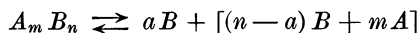
Trotz dieser Anomalien (die sich übrigens gegenseitig kompensieren können) läßt sich die Lage des Maximums der eutektischen Haltezeit und damit die prozentische Zusammensetzung des Eutektikums meist mit der wünschenswerten Genauigkeit ermitteln. Schwieriger, und zwar besonders wenn der Verlauf der eutektischen Haltezeiten durch zwei gegen die Konzentrationsachse konvexe Kurvenäste dargestellt wird, sind die Nullwerte

der eutektischen Haltezeit zu bestimmen, die ja, falls aus den Schmelzen primär nicht die reine Komponente *A* oder *B*, sondern eine feste Lösung von *B* in *A* oder von *A* in *B* zur Ausscheidung gelangt, keineswegs bis zu den reinen Komponenten reicht, sondern bei den Konzentrationen der betreffenden festen Lösungen endigt. In solchen Fällen bleibt bezüglich der Endpunkte der eutektischen Horizontalen und dementsprechend auch hinsichtlich der Frage, ob das Eutektikum ein Konglomerat aus den reinen Komponenten oder aus festen Lösungen derselben darstellt, notwendig eine gewisse Unsicherheit. Das Ergebnis der thermischen Analyse besagt dann nur, daß die gegenseitige Löslichkeit der beiden Komponenten keinesfalls einen gewissen Betrag überschreitet; andererseits darf aber nicht vergessen werden, daß auch die vollkommene gegenseitige Unlöslichkeit zweier Stoffe einen Grenzfall repräsentiert, der niemals mit aller Strenge als verwirklicht gelten kann.

Viel bedeutsamer ist die Unsicherheit, mit welcher bei beschränkter und noch mehr bei vollkommener gegenseitiger Löslichkeit der Komponenten im festen Zustand die Bestimmung der *S*-Kurven behaftet ist. Wie schon in § 6 des vorigen Abschnittes dargelegt wurde, fordert die Theorie für den Verlauf der Abkühlung einer Schmelze in einem solchen Falle ein Kristallisationsintervall, d. i. eine Periode verlangsamter Temperaturabnahme, die auf der Abkühlungskurve (Fig. 26 II) mit einem scharfen Knick *a* einsetzt und mit einem zweiten Knick *b* den Abschluß der Kristallisation oder, bei nur beschränkter gegenseitiger Löslichkeit, den Übergang in die eutektische Horizontale anzeigt. Während aber der erste Knick *a* immer deutlich ausgeprägt ist und die Bestimmung der *L*-Kurve daher keine Schwierigkeit bietet, ist der zweite Knick, als dessen Ort die *S*-Kurve definiert wurde, kaum zu erkennen oder überhaupt nur durch einen Wendepunkt *b* (Fig. 26 III) angedeutet, in dem sich die Abkühlungskurve der vollständig erstarrten Masse kontinuierlich an das Kristallisationsintervall anschließt. Der Grund liegt, wie seinerzeit ausgeführt wurde, in der Nichterfüllung der theoretischen Voraussetzung, wonach die Schmelze jederzeit mit den Kristallen in Gleichgewicht stehen und daher die Zusammensetzung der bereits ausgeschiedenen Kristalle sich beständig gemäß den augenblicklichen Gleichgewichtsbedingungen ändern soll. Wollte man aber

in diesem Falle den ganzen Temperaturabstand zwischen a und dem Wendepunkt b als Maß des Kristallisationsintervalls betrachten, so würde man einen zu großen Wert bekommen, da ja, wie vorhin erwähnt wurde, auch die Abkühlungskurve eines reinen Stoffes für die Erstarrung keine völlig konstante Temperatur, sondern ein wenn auch kleineres Temperaturintervall aufweist. Man muß in diesem Falle nach Tammann das in der angegebenen Weise gemessene Kristallisationsintervall um einen Betrag vermindern, der sich aus den scheinbaren Kristallisationsintervallen der Komponenten auf Grund ihres Mischungsverhältnisses in der Schmelze berechnen läßt. Eine Kontrolle bietet sich auch hier in der Aufnahme der Erhitzungskurve, auf der die Temperatur des beginnenden Schmelzens meist mit genügender Deutlichkeit hervortritt.

Bilden die Komponenten A und B einer binären Legierung eine unzerstet schmelzende Verbindung $A_m B_n$, die im geschmolzenen Zustande mit den beiden Komponenten vollkommen, im festen Zustande gar nicht mischbar ist, so ergibt sich die Zusammensetzung dieser Verbindung sowohl aus der Lage des Maximums d auf der Schmelzkurve Fig. 8 (S. 28), wie auch aus der Betrachtung der eutektischen Haltezeiten für die beiden aus B und $A_m B_n$ bzw. aus A und $A_m B_n$ bestehenden Eutektika, da ja die beiden Haltezeiten für die der Formel $A_m B_n$ entsprechende Schmelze nach Maßgabe des Diagramms gleich Null werden. Die Zusammensetzung einer unter Zersetzung schmelzenden Verbindung läßt sich nach Fig. 9 (S. 32) ebenfalls auf zweierlei Weise bestimmen, nämlich aus der Lage des Maximums der Haltezeit bei der Umwandlungstemperatur t_2 , sowie aus der Beobachtung der eutektischen Haltezeit bei der Temperatur t_1 , da ja diese letztere Haltezeit sowohl beim reinen A , wie bei der Konzentration $A_m B_n$ gleich Null wird. Hier tritt freilich zu den Voraussetzungen, die der theoretischen Verwertung jeder Erstarrungskurve zugrunde liegen, wiederum noch eine andere Bedingung. Die Umwandlungen, welche sich vor und während der durch die Gleichung



definierten Reaktion in den Schmelzen abspielen, müssen rasch genug verlaufen, um der Reaktion folgen zu können. Bei Wärmezufuhr, bei der die $A_m B_n$ -Kristalle im Sinne obiger Gleichung in

B-Kristalle und eine Schmelze zerfallen, kann die Bedingung als erfüllt gelten; anders aber liegen die Verhältnisse bei Wärmeentziehung, bei der die *B*-Kristalle mit der Schmelze unter Bildung von $A_m B_n$ in Reaktion treten. Diese Reaktion ist in der Weise denkbar, daß, während die $A_m B_n$ -Kristalle sich aus der Schmelze ausscheiden, eine entsprechende Menge von *B*-Kristallen sich in derselben auflöst; man kann sich aber auch vorstellen, daß von dem Stoffe *A* in die bereits vorhandenen *B*-Kristalle hineindiffundiert, oder daß bei der Bildung der Verbindung $A_m B_n$ die vorhandenen *B*-Kristalle die Rolle von Kristallisationszentren spielen. Es ist darum möglich und sogar wahrscheinlich, daß eine Schicht von $A_m B_n$ -Kristallen sich auf den *B*-Kristallen ablagert und deren Umsetzung mit der Schmelze hintanhält oder teilweise verhindert. In letzterem Falle aber muß, da ein Teil der $A_m B_n$ -Kristalle ohne Mitwirkung der *B*-Kristalle aus der Schmelze hervorgeht, die Zusammensetzung der letzteren sich während der Kristallisation ändern; der Vorgang spielt sich bei absteigender anstatt bei konstanter Temperatur ab, und auf den Abkühlungskurven erscheinen statt der Haltepunkte bei der Temperatur t_2 nur Knicke, deren Deutlichkeit mit steigendem *B*-Gehalt der ursprünglichen Mischung entsprechend der geringeren Menge der Schmelze C_2 (Fig. 9) abnimmt. Infolge der mangelhaften Verwertung der *B*-Kristalle bleibt ferner auch von solchen Mischungen, die *B*-reicher sind als $A_m B_n$, nach Ausscheidung der Verbindung $A_m B_n$ ein Überschuß von *A*, der dann bei der Temperatur t_1 zur Kristallisation einer gewissen Menge von Eutektikum, also zu einem Haltepunkt führt. Anstatt normalerweise bei der Konzentration $A_m B_n$ zu verschwinden, reicht dann der Haltepunkt bis mehr oder minder nahe an die reine Komponente *B* heran. Das Bestehen dieser Anomalie ist in den erstarrten Konglomeraten aus dem Vorhandensein von *B*-Kristallen innerhalb einer Hülle von $A_m B_n$ -Kristallen zu erkennen.

Eine weitere Ursache für unvollständigen Reaktionsverlauf liegt in der auch in anderen Fällen auftretenden und in der metallurgischen Praxis seit alters als Saigerung (Liquation) bekannten Erscheinung, daß die aus einer Schmelze zuerst ausgeschiedenen Kristalle infolge der Verschiedenheit ihres spezifischen Gewichts von demjenigen der Schmelze innerhalb dieser letzteren zu Boden sinken oder emporsteigen. Im vorliegenden

Falle kann dadurch die Reaktion sich an gewissen Stellen der Schmelze nicht vollständig abspielen, weil dort im Vergleich zur Menge der Schmelze kein genügendes Quantum B -Kristalle, desgleichen an anderen Stellen, weil dort nicht genug Schmelze vorhanden ist. Offenbar macht sich dieser Einfluß besonders bei denjenigen Mischungen, deren Zusammensetzung derjenigen der Verbindung $A_m B_n$ nahe ist, durch eine Abkürzung der Umwandlungszeiten geltend; das Maximum der letzteren braucht aber darum noch nicht vollständig zu verschwinden, und die Möglichkeit, die Zusammensetzung der Verbindung aus demselben zu erkennen, bleibt daher immer noch in gewissem Grade bestehen. Das gleiche gilt bei teilweiser Umhüllung der B -Kristalle durch die nach ihnen sich ausscheidenden Kristalle der Verbindung $A_m B_n$.

Der Saigerung beugt man in der Technik, falls man sie nicht, wie bei der Anreicherung des Silbers in silberhaltigem Blei durch den Prozeß des Pattinsonierens, absichtlich verwerten will, durch Umrühren der Schmelzen tunlichst vor, und das gleiche Verfahren ist bei der thermischen Analyse in gewissem Grade von Erfolg. Die andere Ursache der Anomalie läßt sich nach Tamman mitunter dadurch beseitigen, daß man die vollständig erkaltete und zu feinem Pulver zerriebene Masse einige Zeit lang bis nahe zur Umsetzungstemperatur erhitzt. Die Masse schmilzt dann teilweise, und die B -Kristalle setzen sich noch nachträglich mit der Schmelze zu $A_m B_n$ um. Läßt man dann das Ganze auf die eutektische Temperatur t_1 erkalten, so kann eine Bildung von Eutektikum nur noch bei denjenigen Mischungen stattfinden, die nicht B -reicher sind als die Verbindung $A_m B_n$. Die eutektische Gerade erreicht also, wie im normalen Falle, bei der Konzentration $A_m B_n$ ihr Ende.

Die Aufnahme der Erwärmungskurven gewährt auch hier die Möglichkeit, die aus dem Verlauf der Abkühlung gezogenen Schlußfolgerungen wirksam zu kontrollieren.

Werfen wir zum Schluß noch einen vergleichenden Blick auf die im vorigen Abschnitt geschilderten Erstarrungstypen, so zeigen sich zwischen denselben mehrfache Übereinstimmungen und Analogien, die aber bei näherer Prüfung meist nicht schwer voneinander zu trennen sind. Beispielsweise tritt Kristallisation bei konstanter Temperatur sowohl bei einem reinen Stoff und bei

einer chemischen Verbindung zweier Komponenten, wie auch bei einer eutektischen Mischung und, im Falle des lückenlosen Isomorphismus zweier Stoffe, bei denjenigen Mischungsverhältnissen derselben auf, für welche die Schmelzkurve ein Maximum oder ein Minimum oder einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente zeigt. Reinheit eines Stoffes ist aber durch chemische Analyse, der Wendepunkt mit horizontaler Tangente ist durch Aufnahme der Abkühlungskurven einiger Schmelzen zu beiden Seiten der bei konstanter Temperatur erstarrenden leicht festzustellen. Eine chemische Verbindung ist durch ein Maximum der Schmelzkurve gekennzeichnet, das allerdings auch im Falle des lückenlosen Isomorphismus vorhanden sein kann, doch scheiden sich im letzteren Falle aus den beiderseits vom Maximum gelegenen Schmelzen Mischkristalle von verschiedener und mit der Konzentration der Schmelze stetig veränderlicher Zusammensetzung aus, während im Falle der Verbindung, wofern dieselbe im festen Zustande mit den Komponenten nicht mischbar ist, zu beiden Seiten des Maximums bis zu den eutektischen Punkten nur die Kristalle der Verbindung zur Ausscheidung gelangen. Auch das Vorhandensein der eutektischen Haltepunkte auf den Abkühlungskurven der Schmelzen, die neben der chemischen Verbindung der Komponenten noch eine der letzteren im Überschuß enthalten, ferner die besondere, einfachen Atomverhältnissen entsprechende Zusammensetzung, die für eine chemische Verbindung notwendige Voraussetzung ist, für das Maximum der Schmelzkurve isomorpher Mischungen aber einen seltenen Zufall bilden würde, läßt beide Typen leicht voneinander unterscheiden. Andererseits ist der eutektische Punkt im Schmelzdiagramm zweier im festen Zustand nicht oder nur beschränkt mischbarer Komponenten von dem Minimum der Erstarrungskurve isomorpher Mischungen dadurch unterschieden, daß im ersteren die beiden Äste der Schmelzkurve unter einem Winkel zusammentreffen, während sie im Minimum kontinuierlich ineinander übergehen. Ferner weicht die Zusammensetzung der Kristalle, die sich aus den Schmelzen beiderseits eines Minimums (ebenso wie eines Maximums) ausscheiden, in entgegengesetztem Sinne von derjenigen des Minimums (bzw. Maximums) ab, doch ist die Verschiedenheit um so geringer, je kleiner der Abstand vom Minimum (bzw. Maximum) ist, während dies im eutektischen Punkte nicht zutrifft; endlich entspricht dem

Minimum (und ebenso dem Maximum) eine einzige feste Phase, dem eutektischen Punkte dagegen ein Konglomerat zweier Kristallarten.

§ 2. Metallographie. Die mitgeteilten Beispiele zeigen zur Genüge, auf welche Weise der Befund der thermischen Analyse im Einzelfalle zu deuten ist. Zugleich erkennt man aber auch in ihnen unschwer die Grenzen, welche der Anwendung des besagten Verfahrens gesetzt sind; es ist klar, daß dasselbe keineswegs auf alle mit dem Studium der Legierungen verknüpfte Fragen eine unzweideutige und vollständige Antwort erteilt. Unabhängig von demselben hat sich nun, hauptsächlich durch die Arbeiten von Sorby, Martens, Heyn, Behrens¹⁾, Osmond²⁾, Wedding und H. Le Chatelier³⁾, die Metallographie, das ist die mikroskopische Untersuchung des Gefüges der erstarrten Legierungen, zu einem Verfahren entwickelt, welches in vielen Fällen für sich allein, in anderen Fällen unterstützt durch die thermische Analyse über die konstitutiven Elemente und den Zusammenhang zwischen dem Bau und den Eigenschaften einer Legierung unmittlere Auskunft gibt.

Dieses Verfahren, welches bis in zahlreiche Einzelheiten mit dem in der Petrographie verwendeten übereinstimmt, gründet sich auf die Eigenschaft der Kristallbildung, die den Metallen und Legierungen, wenn man sie im geschmolzenen Zustande langsamer Erkaltung überläßt, in hohem Grade eigen ist und auch durch nachträgliche mechanische Bearbeitung des Materials zwar beeinflusst, aber nicht aufgehoben wird. Häufig tritt das kristallinische Gefüge schon bei der unmittelbaren Betrachtung von Bruchflächen zutage, und das Aussehen der letzteren bildet daher seit lange ein vielbenutztes Mittel zur Beurteilung der Eigenschaften eines Materials; mitunter, besonders in langsam erstarrten

¹⁾ Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Hamburg und Leipzig 1894.

²⁾ Osmond, Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. Bull. de la Soc. d'Encouragement pour l'Industrie Nationale 1895. Auch in Contribution à l'étude des alliages, Paris 1901, deutsch von L. Henrich, Halle 1906.

³⁾ H. Le Chatelier, Sur la métallographie microscopique. Bull. de la Soc. d'Encouragement pour l'Industrie Nationale 1896. — La technique de la métallographie microscopique. Beide in Contribution etc.

Schmelzen, begegnet man sogar vollständig ausgebildeten Kristallen von beträchtlicher Größe. Oft genug fehlen aber richtige Kristalle, das heißt von ebenen Flächen umgrenzte, verhältnismäßig einfache Polyeder vollständig; statt dessen trifft man die von den Schneebäumen bekannten, in der Petrographie als Kristalliten bezeichneten Gebilde, die aus lose zusammenhängenden, nicht immer von ebenen Flächen eingeschlossenen Teilen bestehen und hauptsächlich durch die regelmäßige Anordnung dieser Teile nach bestimmten Richtungen charakterisiert sind. Viele der wichtigsten Einzelheiten des Gefüges sind überhaupt nicht unmittelbar und mit bloßem Auge zu erkennen; es bedarf dazu des Mikroskops und einer Behandlung der zu untersuchenden Objekte mit geeigneten Reagenzien, welche auf die verschiedenen Gefügebestandteile in verschiedener Weise einwirken. Die metallographische Praxis zerfällt daher in die Herrichtung der zu untersuchenden Flächen, die Entwicklung der Struktur und das Studium derselben unter dem Mikroskop oder ihre photographische Aufnahme.

Vor allem muß die unter dem Mikroskop zu betrachtende Fläche vollkommen eben und möglichst frei von Rissen und Sprüngen sein. Bei leicht schmelzbaren Legierungen kann man eine solche direkt durch Gießen der Legierung auf eine Spiegelglasplatte herstellen; in allen anderen Fällen greift man, nach vorhergängiger Bearbeitung mit der Feile bzw. der Schmirgel- oder Carborundumscheibe, zum Schleifen mit immer feinerem, auf ebenen Holzflächen befestigtem Schmirgelpapier. Während der groben Bearbeitung ist Erwärmung, welche die Struktur des Materials verändern könnte, zu vermeiden; beim Feinschleifen ist darauf zu achten, daß das Metallstück immer nur geradlinig in einer bestimmten Richtung bewegt wird, und zwar soll beim Übergang von einer Nummer Schmirgelpapier zur nächstfolgenden die Bewegung annähernd senkrecht zur vorhergegangenen so lange stattfinden, bis die Spuren der früheren Behandlung möglichst beseitigt sind. Dem Feinschleifen folgt das Polieren mit Aluminiumoxyd, Eisenoxyd (Englischrot, Oxalatrot usw.) oder einem anderen der von der Technik gelieferten Poliermittel auf einer mit Tuch überzogenen rotierenden Polierscheibe. Weiche und bröckelige Legierungen, die auch beim Zurichten und Feilen besonders vorsichtig behandelt werden müssen, poliert man nach Behrens auf feinen Rasiermessersteinen mit einer Spur Petroleum.

Die geschilderte Herrichtung der zu untersuchenden Fläche ist im allgemeinen notwendig, weil das mikroskopische Objektiv nur von den Teilen einer Ebene gleichzeitig scharfe Bilder entwirft. In manchen Fällen kann es jedoch von Vorteil sein, die weicheren Bestandteile einer Legierung von der Oberfläche so weit zu entfernen, daß die härteren Bestandteile als eine Relieffigur übrigbleiben, welche die Struktur des Ganzen unter dem Mikroskop ohne weiteres hervortreten läßt. Man erreicht dies durch das sogenannte Reliefpolieren mit Spuren eines feinen Poliermittels auf einer elastischen Unterlage, welche sich den durch die stärkere Abnutzung der weicheren Bestandteile entstehenden Unebenheiten anschmiegt und dieselben darum mit dem Fortschreiten des Polierens mehr und mehr verstärkt. Dieses von Osmond empfohlene Verfahren hat sich namentlich beim Studium der Eisen-Kohlenstofflegierungen als wertvoll erwiesen. Zumeist jedoch bedarf es, um die Struktur einer Legierung sichtbar zu machen, einer chemischen Behandlung mit geeigneten Ätzmitteln, welche auf die verschiedenen Bestandteile einer Legierung in verschiedener Weise oder ungleich stark einwirken, sei es indem sie die einen rascher als die anderen auflösen und dadurch eine Relieffigur erzeugen, sei es indem sie mit gewissen Strukturelementen chemische Verbindungen eingehen und durch Ablagerung dünner Schichten der entstandenen Verbindung an den betroffenen Stellen ebene Bilder hervorbringen, in denen sich die verschiedenen Bestandteile der Legierung durch ihre Färbung voneinander unterscheiden. Bei den Eisen-Kohlenstofflegierungen dient hierzu das Anlassen, d. i. die Oxydation durch Erwärmung in trockener Luft unter geeigneter Kontrolle mit Hilfe der durch die Dicke der Oxydschicht bedingten Anlaßfarbe; bei Legierungen besonders leicht oxydierbarer Metalle läßt sich auch die als Anlaufen bekannte spontane Veränderung der Oberfläche zu dem gleichen Zwecke verwerten. Als eigentliche Ätzmittel kommen neben den teils in konzentrierter Form, teils in starker Verdünnung mit Wasser oder Amylalkohol verwendeten Mineralsäuren vorzugsweise Jodtinktur, Pikrinsäure und Pikrate, Kupferammoniumchlorid, Alkalien und, zur Untersuchung der Struktur von Eisen und Stahl bei höheren Temperaturen, geschmolzenes Chlorcalcium in Betracht. Nach Le Chatelier verbindet man das zu untersuchende Metallstück, während es in die Ätzflüssigkeit eintaucht, mit dem positiven Pol einer

galvanischen Batterie, deren negativer Pol mit einer zweiten, in die gleiche Flüssigkeit tauchenden Elektrode aus geeignetem Material verbunden ist.

Das Mikroskop, mit welchem die in der geschilderten Weise vorbereiteten Metallflächen untersucht werden, unterscheidet sich prinzipiell nicht von den zum Studium des Kleingefüges irgendwelcher Objekte benutzten Apparaten. Eine Verschiedenheit der Anordnung ergibt sich nur daraus, daß die sonstigen Objekte wenigstens in den für die mikroskopische Untersuchung verwendeten dünnen Schichten durchsichtig sind und daher von der Rückseite her beleuchtet werden können, während bei den undurchsichtigen Metallen die Beleuchtung von der Vorderseite her erfolgen muß. Fallen nun die Lichtstrahlen schräg von der Seite her auf die senkrecht zur optischen Achse des Mikroskops angeordnete Metallfläche, so würde offenbar, wenn diese letztere als vollkommen ebener Spiegel wirkte, alles Licht auch in schräger Richtung reflektiert werden; es würde überhaupt kein Licht in das Mikroskop gelangen und die Metallfläche würde vollkommen dunkel erscheinen. Sind aber gewisse Stellen durch die Ätzung ihres Glanzes beraubt, so zerstreuen dieselben das auf sie fallende Licht nach allen Richtungen, also auch in das Mikroskop hinein, und die geätzten Stellen erscheinen daher hell auf dunklem Grunde. Gelangen dagegen die einfallenden Lichtstrahlen parallel zur optischen Achse des Mikroskops auf die senkrecht zu dieser Richtung angeordnete Metallfläche, so werden sie, wenn die letztere einen vollkommen ebenen Spiegel bildet, in derselben Richtung wieder zurückgeworfen und treten in das Mikroskop. Somit erscheinen in diesem Falle die vom Ätzmittel nicht angegriffenen Stellen hell; die angegriffenen Stellen dagegen, welche das einfallende Licht nach allen Seiten zerstreuen und nur einen kleinen Teil desselben in die Richtung der Mikroskopachse gelangen lassen, erscheinen relativ dunkel.

Um die Lichtstrahlen in der angegebenen Richtung auf das Objekt zu lenken, während die Lichtquelle sich notwendigerweise seitlich vom Mikroskop befinden muß, kann man zwischen dem Objektiv des Mikroskops und dem Metallpräparat eine unter 45° gegen die optische Achse des Instrumentes geneigte dünne Glasplatte mit parallelen Flächen anbringen, welche mit Bezug auf die einfallenden Lichtstrahlen teilweise als Spiegel wirkt, während sie

einem Teil der rückkehrenden Strahlen den Durchgang gestattet. Doch setzt diese Anordnung offenbar eine verhältnismäßig große Entfernung zwischen der Metallfläche und dem Objektiv, also eine entsprechend große Brennweite des letzteren voraus und ist somit auf schwache Vergrößerungen beschränkt. Für stärkere Vergrößerungen verwendet man den sogenannten Vertikal-Illuminator, ein zwischen Objektiv und Okular angebrachtes total reflektierendes Prisma, dessen reflektierende Fläche unter 45° zur optischen Achse des Instrumentes geneigt ist und dessen äußerste Kante nur bis zur optischen Achse reicht, das also nur eine Hälfte des Objektivs überlagert. Die durch eine seitliche Öffnung eintretenden Strahlen der Lichtquelle werden von dem Prisma durch das Objektiv auf die Metallfläche und von dieser zurück nach dem Objektiv geworfen; und wenngleich von dem letzteren nur die Hälfte an der Bilderzeugung beteiligt ist, so macht sich diese Beschränkung bei genügender Intensität der Lichtquelle nicht fühlbar und die geschilderte Anordnung gewährt gegenüber der schrägen Beleuchtung, die nur diffuses Licht in das Mikroskop gelangen läßt, den Vorzug größerer Helligkeit und damit die Möglichkeit der Anwendung stärkerer Vergrößerungen.

Dunkelheit der durch das Ätzmittel veränderten auf dem hellen Grunde der nicht angegriffenen Stellen wird allerdings auch bei schräger Beleuchtung erzielt, wenn die Mikroskopachse ebenfalls schräg, und zwar so zur Metallfläche angeordnet ist, daß die auf dieselbe fallenden Strahlen der Lichtquelle bei regelmäßiger Reflexion ihren Weg zum Objektiv nehmen. Doch sind in diesem Falle die verschiedenen Teile der untersuchten Fläche verschieden weit vom Objektiv entfernt und eine gleichzeitige scharfe Abbildung derselben daher nur bei großer Brennweite und dementsprechend geringer Vergrößerung möglich.

Als Lichtquellen können je nach der gewünschten Beleuchtungsstärke diffuses Tageslicht, Sonnenlicht und die verschiedenen künstlichen Lichtquellen dienen, erforderlichenfalls unter Zuhilfenahme von Spiegeln und von Linsen zur Konzentrierung der Lichtstrahlen. Das Stativ des Mikroskops ist dann in der Regel derart eingerichtet, daß der Achse des Instruments jede beliebige Richtung gegeben werden kann, und da in diesem Falle eine feste Verbindung zwischen dem Tubus des Mikroskops und den die Beleuchtung vermittelnden Spiegeln oder Linsen wünschenswert ist, so erfolgt

die zur Einstellung der Metallfläche erforderliche Verschiebung längs der optischen Achse am Objektträger anstatt in der sonst üblichen Weise am Tubus. Speziell für metallographische Zwecke geeignete Mikroskopkonstruktionen rühren von Martens und Rosenhain her. Will man das von dem Objektiv des Mikroskops entworfene vergrößerte Bild der Metallfläche, anstatt es lediglich durch das Okular zu betrachten, photographisch aufnehmen, so braucht man nur das Okular durch eine photographische Camera mit möglichst langem Auszug zu ersetzen. Le Chatelier vereinigt beide Apparate in der Weise, daß die optischen Achsen des Okulars und der photographischen Linse senkrecht zueinander und zum Mikroskopobjektiv angeordnet sind. Ein total reflektierendes Prisma wirft die Strahlen einer seitlichen Lichtquelle durch das Objektiv hindurch auf die zu untersuchende Metallfläche. Die von dieser reflektierten Strahlen kehren durch das Objektiv zurück und werden von einem zweiten total reflektierenden Prisma je nach dessen Stellung dem Okular oder der photographischen Linse zugesandt. Eine Drehung des Prismas um 90° genügt, um den Apparat für die direkte Beobachtung oder für die photographische Aufnahme eines Schliffes nutzbar zu machen. Die Aufnahme selbst, die Entwicklung und Fixierung des Negativs, sowie die Herstellung der Positive unterscheiden sich in keiner Weise von den entsprechenden Operationen der gewöhnlichen photographischen Technik.

Die spezielle Besprechung der durch die mikroskopische Analyse zutage geförderten Ergebnisse muß den folgenden Kapiteln vorbehalten bleiben; hier sollen nur einige orientierende Bemerkungen allgemeiner Natur Platz finden. Reine Metalle zeigen zumeist ein aus kleinen unregelmäßigen Polyedern aufgebautes Gefüge, dessen Entstehung man sich folgendermaßen denken kann. Die Erstarrung der geschmolzenen Masse beginnt (am leichtesten bei Impfung mit der gleichen oder einer isomorphen festen Substanz) gleichzeitig in einer mehr oder minder großen Anzahl von Kristallisationszentren und schreitet von denselben aus durch die Schmelze fort. Die zuerst entstehenden winzigen Kristalle haben streng geometrische, bei den meisten Metallen dem regulären System angehörige Formen; es sind Oktaeder oder Würfel, und die neu hinzukommenden setzen sich im einen Falle vorzugsweise an die Spitzen, im anderen an die Flächen des als Zentrum fun-

gierenden Kristalles an. Die Ausbreitung der Kristallisation erfolgt somit von jedem Zentrum aus vorzugsweise nach drei zueinander senkrechten Richtungen; da aber jeder neu entstandene Kristall seinerseits als Zentrum wirkt, so gehen aus den um das ursprüngliche Zentrum gruppierten Stämmen senkrecht zu ihnen Äste, aus diesen wiederum Zweige von Kristallen hervor. Es entstehen auf solche Weise zunächst die von den Eisblumen bekannten skelettartigen Gebilde, deren Wachstum jedoch nach der einen oder anderen Richtung bald durch den Zusammenstoß mit Nachbargebilden behindert wird, und wenn dann schließlich nach vollendeter Erstarrung der Schmelze die Zwischenräume innerhalb jedes Skeletts sich ausgefüllt haben, so ist aus dem um jedes Zentrum entstandenen Bau kein streng geometrischer Kristall, sondern nur ein mehr oder minder regelmäßiges Polyeder geworden. Von dem Vorhandensein der Skelette kann man sich leicht überzeugen, wenn man aus einer im Erstarren begriffenen Schmelze den noch flüssigen Anteil abgießt. Die gleichen Skelette treten mitunter auch auf der Oberfläche einer vollständig erstarrten Metallmasse zutage; im Inneren derselben herrscht dagegen meist die unregelmäßig polyedrische Struktur, und ein Durchschnitt durch den Regulus zeigt daher auf der polierten und mit geeigneten Ätzmitteln behandelten Schnittfläche durch schmale Zwischenräume voneinander getrennte mehr oder minder unregelmäßige Polygone. Innerhalb dieser letzteren sind bei vertikaler Beleuchtung und starker Vergrößerung noch die regelmäßigen Fleckchen der Ätzfiguren zu erkennen, deren drei-, vier- oder sechseckige Gestalt durch die Kristallform des Materials und die spezielle Lage der Schnittfläche mit Bezug auf das Polyeder bedingt ist. Die einzelnen Polyeder sind um so größer, je langsamer die Schmelze erstarrt ist. Das verschiedene Aussehen der Polygone innerhalb einer Schnittfläche erklärt sich durch die verschiedene Orientierung der letzteren mit Bezug auf das Polyeder und durch die damit zusammenhängende ungleiche Einwirkung des Ätzmittels oder die verschieden starke Zurückwerfung des Lichtes; die Zwischenräume endlich, in denen sich die auch in den reinsten Metallen niemals fehlenden Spuren fremder Beimengungen angesammelt haben, zeigen je nach dem Verhalten der letzteren gegen das Ätzmittel ebenfalls ein von den Polyedern verschiedenes Aussehen.

Eine Struktur von der beschriebenen Art kann sich bei einer Legierung nur dann finden, wenn die Bestandteile der Legierung untereinander isomorph sind und daher in allen Verhältnissen miteinander Mischkristalle bilden können, oder wenn die Bestandteile eine chemische Verbindung miteinander eingehen und die Zusammensetzung der Legierung genau den von der Verbindung geforderten Verhältnissen entspricht, oder endlich, wenn noch eine gewisse Menge des einen Bestandteils neben der Verbindung frei vorhanden, die letztere aber mit jenem isomorph ist. Es wurde im vorigen Kapitel gezeigt, welche Bedingungen in dem einen oder anderen dieser Fälle noch erfüllt sein müssen, damit die Legierung wie ein einheitlicher Körper erstarren und ihr Gefüge demjenigen dieses letzteren entsprechen kann. Erstarrung bei konstanter Temperatur ist nun aber auch ein Charakteristikum der eutektischen Mischungen, die in der Tat vielfach für Verbindungen gehalten wurden, bis Guthrie in seinen 1875 bis 1884 im Philosophical Magazine publizierten Untersuchungen ihre Analogie mit den Kryohydraten nachwies und Ponsot 1896 zeigte, daß die letzteren aus nebeneinander gelagerten Eis- und Salzkristallen bestehen. Die geschliffene Schnittfläche einer Legierung, deren Mischungsverhältnis genau das eutektische ist, zeigt bei mäßiger Vergrößerung das gleiche polygonale Gefüge wie diejenige eines einheitlichen Metalls; bei genügend starker Vergrößerung offenbart sich aber, wenn die Erstarrung nicht zu langsam vor sich gegangen war, innerhalb jedes Polygons eine überaus feine körnige oder lamellare Struktur. Zumal die letztere, die sich auf der geätzten Fläche in abwechselnd hellen und dunklen Streifen kundgibt, ist für das Eutektikum charakteristisch und vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Ausscheidung der beiden Gefügebestandteile immer abwechselnd, aber für jeden einzelnen jedesmal nur so lange erfolgt, bis die Schmelze mit Bezug auf den anderen einen bestimmten geringen Grad der Übersättigung erlangt hat, der nun die Reihe der Ausscheidung an diesen letzteren Bestandteil kommen läßt.

Binäre Schmelzen, deren Zusammensetzung von derjenigen des Eutektikums abweicht und deren Komponenten sich weder chemisch miteinander verbinden noch im festen Zustande gegenseitig löslich sind, erstarren zu Konglomeraten, in deren Schnittfläche die mikroskopische Untersuchung ohne weiteres die Kri-

stalle des im Überschuß vorhandenen Bestandteils, eingehüllt von dem bei starker Vergrößerung an seiner charakteristischen Struktur kenntlichen Eutektikum, nachweisen läßt. Chemische Verbindung oder beschränkter Isomorphismus der Komponenten bedingen lediglich, daß das beschriebene Bild nur dann auftritt, wenn das Mischungsverhältnis der Schmelze innerhalb bestimmter Grenzen eingeschlossen ist, der Charakter dieses Bildes wird aber dadurch nicht beeinflusst. Die mikroskopische Analyse liefert in dieser Hinsicht positive Ergebnisse sogar in Fällen, in denen das thermische Verfahren versagt. Der eutektische Haltepunkt auf der Abkühlungskurve einer Schmelze ist bei geringer Menge des Eutektikums kaum noch angedeutet, unterhalb einer gewissen Grenze überhaupt nicht mehr zu erkennen, und es bleibt darum oft unentschieden, ob die eutektische Horizontale in einem Schmelzdiagramm wie in Fig. 6 (S. 23) wirklich von der Konzentration 0 bis zur Konzentration 100 reicht und die beiden Komponenten somit im kristallisierten Zustande vollständig ineinander unlöslich sind, oder ob eine gewisse gegenseitige Löslichkeit vorhanden ist und die eutektische Gerade sich demgemäß nur über die Mischungslücke erstreckt. Dagegen läßt die mikroskopische Untersuchung das Vorhandensein des Eutektikums selbst dann noch erkennen, wenn der Anteil der einen Komponente an der Gesamtmasse die Grenze ihrer Löslichkeit in der anderen nur um etwa 1 Proz. überschreitet. Auf solche Art konnte Osmond nachweisen, daß in den Silber-Kupferlegierungen das Kupfer etwa 1 Proz. Silber gelöst enthält und umgekehrt, weil erst oberhalb dieser Grenze das Eutektikum erscheint. Ebenso hat die metallographische Methode zur Erkenntnis mancher Metallverbindungen, z. B. des Eisencarbids Fe_3C im Stahl und der Verbindungen von Kupfer und Zinn geführt.

Ritzversuche, die mit Nadeln aus verschiedenem Material unter dem Mikroskop ausgeführt werden, können ebenfalls dazu dienen, die Bestandteile einer Legierung zu identifizieren und insbesondere Verbindungen an ihrer im allgemeinen größeren Härte zu erkennen. Endlich ist es Sauvour sogar gelungen, vermittelst eines Planimeters den Flächenanteil der verschiedenen in einem Schliff vorhandenen Strukturelemente direkt zu bestimmen und damit die relative Menge dieser Elemente annäherungsweise festzustellen. Auf eine große Genauigkeit kann

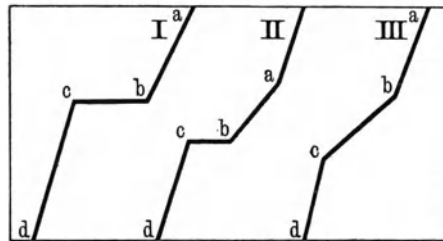
bei diesem Verfahren, welches einen homogenen Bau des Materials voraussetzt und sich darum mehr für die im Großen fabrizierten als für die in kleinen Mengen im Laboratorium hergestellten Legierungen eignet, natürlich nicht gerechnet werden. Immerhin aber konnte Charpy bei der Untersuchung der Antimon-Silberlegierungen auf Grund der Abweichung zwischen dem berechneten und dem gemessenen Verhältnis der Strukturelemente mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß zwischen den beiden Metallen eine chemische Verbindung bestehe. Von besonderem Wert ist das angedeutete Verfahren ferner für die Messung der Korngröße und damit für die Beurteilung der Bedingungen, unter denen die Erstarrung einer Legierung erfolgt ist.

Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung, falls die Erstarrung und Abkühlung der Legierung langsam vor sich gegangen war, streng genommen nur für die Beobachtungstemperatur gelten, weil ja auch im kristallisierten Zustande Veränderungen stattfinden können und verschiedenen Temperaturen darum unter Umständen wesentlich verschiedene Gleichgewichtszustände entsprechen. Zum vollen Verständnis des Gefüges einer Legierung bedarf es der Kenntnis der Vorgänge, die sich während der Erstarrung und Abkühlung der Legierung abgespielt haben, und diese Kenntnis ist, wenigstens zum großen Teil, aus der Aufnahme der Abkühlungskurven zu gewinnen, während die mikroskopische Untersuchung für sich allein dazu nicht ausreicht. Allerdings gelingt es in vielen Fällen, besonders durch schnelle Abkühlung, das sogenannte Abschrecken, den einer höheren Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand in das Gebiet der gewöhnlichen Temperaturen herüberzuretten, so daß eine Untersuchung dieses Zustandes auch bei Zimmertemperatur möglich ist. Für das Studium der Vorgeschichte desjenigen Gefüges, welches den Gleichgewichtszustand bei niederen Temperaturen repräsentiert, ist ein solches Verfahren aber doch zu unvollkommen und mühsam. Dagegen beruhen manche der wertvollsten Eigenschaften der gewerblich wichtigen Legierungen auf der Möglichkeit der Herstellung und der praktisch nahezu unbegrenzten Dauer solcher im eigentlichen Sinne nicht stabiler Zustände, und wir werden daher Veranlassung haben, im sechsten Kapitel ausführlich auf dieselben zurückzukommen.

§ 3. Dilatometrische und kalorimetrische Methoden.

Neben den in den zwei vorstehenden Paragraphen eingehend beschriebenen Methoden, die für das Studium der Legierungen in erster Linie in Betracht kommen, sind noch einige andere zu erwähnen, die für den gleichen Zweck zwar in beschränkterem Umfange, aber gleichfalls mit Vorteil verwendet werden. Dahin gehört vor allem die dilatometrische Methode, welche die Messung der Volumdifferenz zwischen verschiedenen Formen oder Zuständen desselben Materials bezweckt. Weit aus die meisten Körper erleiden bei der Abkühlung eine kontinuierliche, beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eine plötzliche und ungleich stärkere Volumabnahme. Stellt man das spezifische Volumen eines Systems als Funktion der Temperatur dar, so erhält man bei einem reinen Körper oder einer einheitlich erstarrenden Mischung eine Kurve nach Art von Fig. 27 I, welche zeigt, daß die Kristallisation bei der konstanten Temperatur der Horizontalen *bc* unter starker Volumabnahme stattgefunden hat. Dagegen

Fig. 27.



entspricht die Kurve II einer Mischung, deren Erstarrung bei der Temperatur *a* beginnt und bei der Temperatur der Horizontalen *bc* eutektisch zu Ende geht, die Kurve III einer Mischung, deren Erstarrung sich durch das Kristallisationsintervall *bc* erstreckt. Besonderen Wert hat diese Methode für den Nachweis polymorpher Umwandlungen, die im allgemeinen wegen ihrer geringen Wärmetönung auf den Abkühlungskurven kaum hervortreten. Man mißt zu diesem Zweck entweder, wie Rodwell und Le Chatelier, die Längenausdehnung massiver Stäbe der betreffenden Substanzen, oder die Volumänderung vermittelt des zuerst von Bellati und Romanese zu diesem Zweck angewendeten Dilatometers. Das zweite Verfahren, welches darin besteht, die zu untersuchende Substanz in das Reservoir eines mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllten Thermometers zu bringen und den Stand der Flüssigkeit in der Kapillare des

Thermometers bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten, ist bequemer und größerer Empfindlichkeit fähig als das erste, scheidet aber bei sehr hohen Temperaturen an der Schwierigkeit, eine geeignete Flüssigkeit zu finden. Für sehr hohe Temperaturen ist man darum auf das erste Verfahren angewiesen.

Zum Nachweis einer chemischen Verbindung zweier Metalle läßt sich die Abhängigkeit des spezifischen Volumens der erstarrten Legierung von der prozentischen Zusammensetzung benutzen. Sind die Komponenten im kristallisierten Zustande nicht mischbar und besteht keine chemische Verbindung zwischen denselben, so ergibt sich das spezifische Volumen der Legierungen nach der Mischungsregel, und die Abhängigkeit desselben von der Konzentration wird durch eine die spezifischen Volumina der Komponenten verbindende Gerade repräsentiert; im Fall einer chemischen Verbindung dagegen ist diese Abhängigkeit, wie in Fig. 8 (S. 28) dargestellt, durch zwei bei der Zusammensetzung der Verbindung zusammenstoßende Gerade von verschiedener Neigung gegeben. Vorausgesetzt ist dabei, daß in dem erstarrten Regulus nur zwei Strukturelemente, nämlich die Verbindung und die im Überschuß vorhandene Komponente, zugegen sind; da aber diese Voraussetzung, wenn die chemische Reaktion zwischen den Komponenten nur unvollständig verläuft, nicht erfüllt ist, so kann die geschilderte Methode leicht zu Irrtümern führen. Auch die Bestimmung der Bildungswärme einer Legierung aus der Differenz zwischen der Wärmetönung beim Auflösen der Legierung und beim Auflösen ihrer mechanisch gemengten Bestandteile erscheint prinzipiell zum Nachweis von Verbindungen zwischen Metallen geeignet, doch sind einwandfreie Ergebnisse auf diesem Wege noch nicht erzielt worden.

Die Behandlung einer Legierung mit geeigneten Reagenzien kann zur Erkennung und zur Isolierung einer Verbindung dienen, falls die Komponenten in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen das betreffende Reagens sehr voneinander abweichen. In diesem Falle pflegt nämlich eine chemische Verbindung hinsichtlich ihrer Angreifbarkeit zwischen den beiden Komponenten zu stehen, und man kann daher, wenn die leichter angreifbare Komponente im Überschuß vorhanden ist, diese in dem Reagens auflösen und so die Verbindung rein erhalten. Mit Hilfe dieser als Rückstandsanalyse bezeichneten Methode wurde unter anderen das Eisen-

karbid, Fe_3C , isoliert; in vielen Fällen aber hat dieselbe auch zu Irrtümern geführt.

Von einer Reihe anderer, auf der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit, der elektromotorischen Kraft, des magnetischen Verhaltens usw. beruhenden Methoden zum Studium der Legierungen wird anlässlich der Betrachtung der verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Legierungen im siebenten Abschnitte die Rede sein.

IV. Binäre Legierungen.

§ 1. Legierungen ohne chemische Verbindung der Komponenten. Eine Beschreibung der sämtlichen bis jetzt hergestellten binären Legierungen kann angesichts der eingehenden Durchforschung, die dieses Gebiet in den letzten Jahren besonders von Tammann und seinen Schülern erfahren hat, an dieser Stelle nicht in Frage kommen. Es muß diesbezüglich auf die in der „Zeitschrift für anorganische Chemie“ veröffentlichten Arbeiten verwiesen werden; Zweck des vorliegenden Abschnittes ist lediglich, an der Hand der im zweiten Abschnitte gegebenen Einteilung die verschiedenen Erstarrungstypen in einigen Beispielen vorzuführen.

Betrachten wir zunächst den Fall vollständiger Nichtmischbarkeit der Komponenten im festen, bei vollständiger Mischbarkeit im geschmolzenen Zustande. Zu diesem Typus gehören die Antimon-Bleilegierungen, deren Schmelzdiagramm nach den Messungen von Gautier¹⁾ genau dem Typus der Fig. 6 (S. 23) entspricht und durch die neueren Bestimmungen von Gontermann²⁾ nicht wesentlich verändert erscheint. Das bei 228° erstarrende Eutektikum besteht aus 13 Proz. Antimon und 87 Proz. Blei. Demgemäß zeigen nach Gautier³⁾ die Schiffe der Legierungen mit mehr als 13 Proz. Antimongehalt einen mit dem

¹⁾ Bull. de la Soc. d'Encouragement, Okt. 1896; Contribution etc., p. 107.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 419 (1907).

³⁾ Bull. de la Soc. d'Encouragement, März 1897; Contribution etc., p. 131.

letzteren wachsenden Anteil an den durch ihre Härte kenntlichen Antimonkristallen auf dem dunklen Grunde eines Eutektikums, dessen Struktur durch leichtes Ätzen mit Salpetersäure hervortritt, wogegen die Legierungen mit 0 bis 13 Proz. Antimon nur schwer die erforderliche Politur annehmen, immerhin aber inmitten des Eutektikums große, durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff und Salpetersäure als Blei kenntliche Dendriten aufweisen.

Ähnliches gilt von den Wismut-Zinnlegierungen. Das Eutektikum besteht nach Gautier¹⁾ aus 55 Proz. Bi und 45 Proz. Sn und erstarrt bei 143°. Zu dem gleichen Typus gehören nach Guthrie²⁾ und Roberts-Austen³⁾ die Blei-Zinnlegierungen (Eutektikum 30 Proz. Pb, 70 Proz. Sn), Erstarrungspunkte der Komponenten und des Eutektikums 326, 232 und 180°, nach Gautier⁴⁾ und Hindrichs⁵⁾ Cd-Zn und Zn-Al, nach Heycock und Neville⁶⁾ Pb-Ag und Zn-Sn, nach Roberts-Austen und Kirke-Rose⁷⁾ Cu-Au und Cu-Ag, nach Fränkel⁸⁾ Si-Al, nach Levin⁹⁾ Tl-Au, doch ist in einigen dieser Fälle eine teilweise Löslichkeit im festen Zustande nicht ausgeschlossen.

Als Grenzfall des geschilderten Typus ist es zu betrachten, wenn der eutektische Punkt so nahe an den Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente heranrückt, daß beide Temperaturen nicht mehr merklich voneinander verschieden sind. Dann besteht das Eutektikum praktisch nur aus der niedriger schmelzenden Komponente; aus sämtlichen Schmelzen scheidet sich beim Erkalten zuerst die schwerer schmelzbare Komponente aus, die Temperatur sinkt längs einer Kurve unvollständigen Gleichgewichts so lange, bis jene Komponente vollständig auskristallisiert und nur noch die andere Komponente vorhanden ist, die jetzt bei ihrer Schmelztemperatur kristallisiert. Dieser Fall

¹⁾ Contributions etc., p. 129 et 132.

²⁾ Philosophical Magazine **17**, 462 (1887).

³⁾ Engineering **63**, 223 (1897).

⁴⁾ Contributions etc., p. 93.

⁵⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 415 (1907).

⁶⁾ Philosophical Transactions **189 A**, 137 (1897).

⁷⁾ Contributions etc., p. 71; Proc. Roy. Soc. London **67**, 105 (1900).

⁸⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **58**, 154 (1908).

⁹⁾ Ebend. **45**, 31 (1905).

liegt nach Jeriomin¹⁾ bei den Kupfer-Wismutlegierungen vor, für die Gautier allerdings ein wesentlich komplizierteres Schmelzdiagramm gefunden hatte, das sich aber durch den Einfluß des beim Schmelzen gebildeten Kupferoxyduls erklären soll. Nach Jeriomin besteht das Schmelzdiagramm aus einer vom Schmelzpunkt des Bi zu demjenigen des Cu kontinuierlich aufsteigenden Kurve und einer bei der Schmelztemperatur des Bi über die ganze Breite des Diagramms gehenden Horizontalen. Auf den Schlißflächen der Legierungen mit 0,25 Proz. Cu oder 0,25 Proz. Bi war das Cu bzw. Bi nicht mehr zu erkennen und ist also eine beschränkte Löslichkeit im festen Zustande nicht ausgeschlossen, doch überschreitet dieselbe keinesfalls 0,5 Proz. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse nach Tamaru²⁾ bei den Silicium-Zinnlegierungen. Der Schmelzpunkt des Si wird durch Zusatz von Sn anfangs wenig und erst bei großer Menge des Sn sehr stark erniedrigt; auf den Abkühlungskurven aller Schmelzen von 100 bis 5 Proz. Zinngehalt findet sich bei einer und derselben Temperatur, dem Schmelzpunkt des Zinns, ein deutlicher Haltepunkt, dessen Zeitdauer, der Extrapolation nach zu urteilen, erst bei dem reinen Si verschwindet. In Übereinstimmung damit zeigten auch die Schliße sämtlicher Reguli primär kristallisiertes Si, umgeben von praktisch reinem Zinn.

Auch bei lückenlosem Isomorphismus der Komponenten zieht sich die Kurve der beginnenden Erstarrung (*L*-Kurve), wie in Kap. II, § 6 gezeigt wurde, kontinuierlich vom Schmelzpunkte der einen Komponente zu demjenigen der anderen. Das Ende der Erstarrung wird aber in diesem Falle nicht, wie im vorigen, durch eine eutektische Gerade, sondern durch eine zweite, gleichfalls die Schmelzpunkte der Komponenten verbindende Kurve (*S*-Kurve) bezeichnet, welche, wenn die *L*-Kurve keine singulären Punkte (Maximum, Minimum oder Wendepunkt mit horizontaler Tangente) aufweist, beständig in einem gewissen Abstand unterhalb derselben bleibt. Lückenloser Isomorphismus dieser Art besteht z. B. zwischen Gold und Silber, für deren Legierungen Fig. 28 die von Roberts-Austen und Kirke-Rose³⁾ aufgenommene Kurve der beginnenden Erstarrung wiedergibt, ferner zwischen

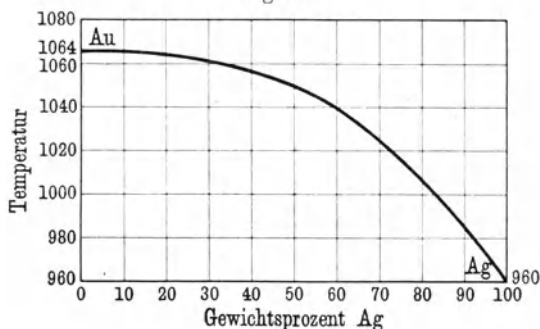
¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 412 (1907).

²⁾ Ebend. 61, 40 (1909).

³⁾ Chemical News 87, 2 (1903).

Pt und Au, deren *L*-Kurve nach Erhard und Schertel¹⁾ fast geradlinig zwischen den Schmelzpunkten der reinen Metalle verläuft, nach Dörinckel²⁾ dagegen konkav zur Konzentrationsachse gekrümmt ist, sowie überhaupt bei zahlreichen Edelmetallgemischen. Nach Roberts-Austen scheiden sich aus den Schmelzen mancher von diesen letzteren, unabhängig von deren Konzentration, Kristalle aus, die genau die gleiche Zusammensetzung besitzen, wie die Schmelze, mit der sie im Gleichgewicht stehen. Die *L*- und die *S*-Kurve würden danach zusammenfallen; doch ist dies gemäß den Darlegungen im zweiten Kapitel wahrscheinlich so zu verstehen, daß ein Unterschied in der Zusammensetzung zwischen Kristallen und Schmelze und somit ein

Fig. 28.



Abstand zwischen beiden Kurven wohl vorhanden, aber zu gering ist, um zur Beobachtung zu gelangen. In dieser Beziehung sind die von Ruer³⁾ aufgenommenen Schmelzdiagramme der Pd-Cu-, Pd-Ag- und Pd-Au-Legierungen (Fig. 29, 30 und 31) sehr lehrreich; die Kristallisationsintervalle sind, namentlich bei Pd-Au, so klein, daß sie, wenn man noch die der Bestimmung der *S*-Kurven stets anhaftende Unsicherheit in Betracht zieht, unter Umständen überhaupt fraglich bleiben können. Ganz ähnlich wie Fig. 29 ist nach Dörinckel⁴⁾ auch das Erstarrungsbild der Pt-Cu-Legierungen, während bei den Pt-Au-Legierungen, deren

¹⁾ Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen 1879, S. 17.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 333 (1907).

³⁾ Ebend. 51, 223, 315 u. 391 (1907).

⁴⁾ Ebend. 54, 333 (1907).

L-Kurve der Konzentrationsachse die konkave Seite zukehrt, sehr starke Kristallisationsintervalle vorhanden sind.

Fig. 29.

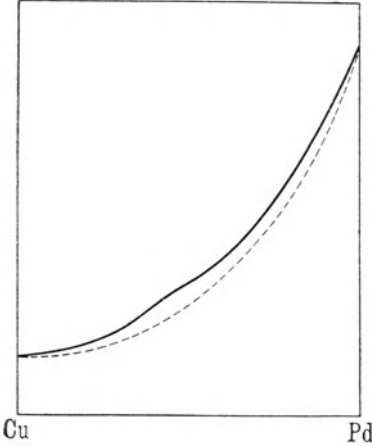
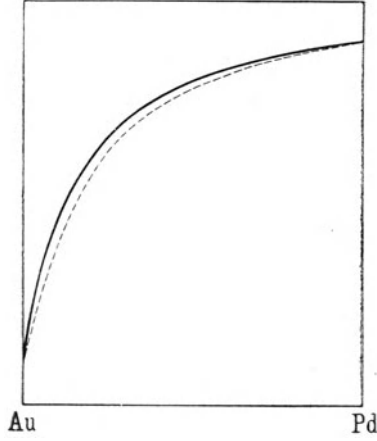
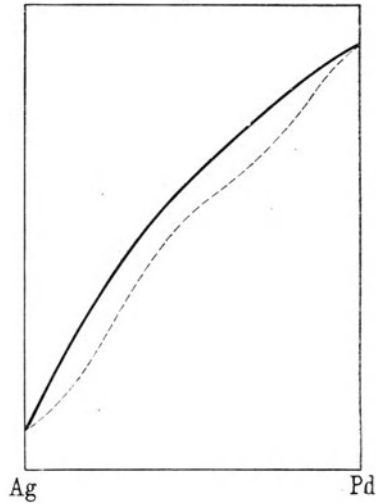


Fig. 31.



Andererseits darf jedoch auch nicht übersehen werden, daß die aus den Beobachtungen abgeleitete *S*-Kurve nur dann ihrer theoretischen Bedeutung entspricht, wenn im Verlauf der Erstarrung die bereits ausgeschiedenen Kristalle ihre Zusammensetzung fortwährend den augenblicklichen Gleichgewichtsbedingungen entsprechend zu ändern vermögen. In Wirklichkeit ist diese Voraussetzung, wie an anderer Stelle gezeigt wurde, oft nur sehr unvollkommen erfüllt. Dann sind die im Verlaufe der Erstarrung aus einer Schmelze sich ausscheidenden Kristalle immer ärmer an der höher schmelzenden Komponente, als sie der Theorie nach sein sollten, und

Fig. 30.



schließlich kann die Temperatur bis zum Schmelzpunkt der anderen Komponente sinken, die letztere rein zur Ausscheidung gelangen. Die *S*-Kurve bezeichnet in diesem Falle nicht mehr die Zusammensetzung der Kristalle, die ja von Schicht zu Schicht veränderlich ist, sondern lediglich die Temperatur, bei der eine Schmelze von bestimmter Zusammensetzung vollständig erstarrt ist.

Diese Verhältnisse treten in dem von Hüttner und Tammann¹⁾ aufgenommenen Erstarrungsbilde der Antimon-Wismutlegierungen zutage. Der Verlauf der *L*-Kurve stimmt ziemlich genau mit den früheren Bestimmungen von Gautier; an Stelle der *S*-Kurve ist aber für Konzentrationen von mehr als 30 Proz. Bi eine durch den Schmelzpunkt des Bi gehende Horizontale getreten, welche besagt, daß Schmelzen von dem genannten oder einem größeren Prozentgehalt an Bi erst beim Schmelzpunkt des reinen Wismut vollständig erstarren.

Natürlich kann unter solchen Umständen auch die Struktur der Reguli, die im Falle des lückenlosen Isomorphismus bei jeder Zusammensetzung der Schmelze eine durchaus homogene sein sollte, dieser Erwartung nicht entsprechen. So zeigt nach Hüttner und Tammann das Photogramm eines mit Cuprammoniumchlorid geätzten Schliffes einer unter Umrühren ziemlich rasch abgekühlten Schmelze aus 45 Proz. Sb und 55 Proz. Bi neben antimonreichen Kristallen, die durch das Ätzmittel nur wenig angegriffen wurden und darum hell erscheinen, ein stark angegriffenes und darum dunkles Strukturelement aus wismutreichen Kristallen. Es hat also eine ziemlich weitgehende Trennung der Komponenten stattgefunden. Hatte man dagegen bei der gleichen Schmelze dafür gesorgt, daß das Kristallisationsintervall in 150, statt wie im ersten Fall in 8,3 Minuten durchlaufen wurde, so zeigte sich eine so starke Zunahme der durch das Ätzmittel nicht angegriffenen Strukturelemente, daß die Schlußfolgerung, bei noch langsamerer Abkühlung würde die Legierung eine völlig homogene Struktur erlangt haben, wohl berechtigt erscheint. Im Gegensatz hierzu treten bei der gleichen, aber durch Abschrecken möglichst rasch gekühlten Legierung zwar die gleichen Strukturelemente zutage wie vorher, und auch

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, 131 (1905).

ihr Mengenverhältnis ist noch ungefähr dasselbe wie im ersten Falle; die Struktur aber ist viel feinkörniger geworden und zeigt ein Netzwerk von zuerst ausgeschiedenen antimonreichen Adern, in dessen Maschen dann die wismutreichen Bestandteile kristallisiert sind.

Mitunter vollzieht sich der Konzentrationsausgleich, wenn er während des Erstarrens nicht vollständig erreicht wurde, bis zu einem gewissen Grade auch noch zwischen den einander berührenden Kristallen verschiedener Zusammensetzung; die Erfahrung lehrt, daß das Gefüge einer aus ungleichartigen Elementen aufgebauten Legierung homogener wird, wenn man sie längere Zeit auf einer möglichst hohen, aber noch unterhalb ihres Schmelzpunktes gelegenen Temperatur erhält. Dieses Verfahren ist bequemer als die langsame Abkühlung der Schmelze, aber auch weniger erfolgreich.

Zu den im flüssigen wie im kristallisierten Zustand in allen Verhältnissen mischbaren Metallen gehören auch Eisen-Vanadin und Mangan-Kupfer; doch entspricht das Erstarrungsbild dieser Legierungen, die von Vogel und Tammann¹⁾ bzw. von Sahmen²⁾ untersucht wurden, nicht dem bisher betrachteten, sondern dem in Fig. 13 (S. 42) dargestellten Typus. Das heißt, die Schmelzkurve senkt sich beiderseits von den Erstarrungstemperaturen der Komponenten (Fe 1525°, V 1750°, Mn 1214°, Cu 1084°) zu einem Minimum, das im einen Falle bei 1435° liegt und einem V-Gehalt der Legierung von 32 Proz., im anderen bei 866° und einem Gehalt der Legierung von 65 Proz. Cu entspricht. In diesem Punkte berühren, wie seinerzeit ausgeführt wurde, die *L*- und *S*-Kurve einander, und demgemäß kristallisierten die Legierungen von der angegebenen Zusammensetzung bei konstanter Temperatur und zeigten auch bei rascher Abkühlung ein homogenes Gefüge, während bei anderen Mischungsverhältnissen Kristallisationsintervalle beobachtet wurden.

Als Beispiel einer Umwandlung im festen Zustande bei völliger Mischbarkeit der Komponenten sei schließlich noch das System Kupfer-Nickel erwähnt, dessen von Gürtler und Tammann³⁾

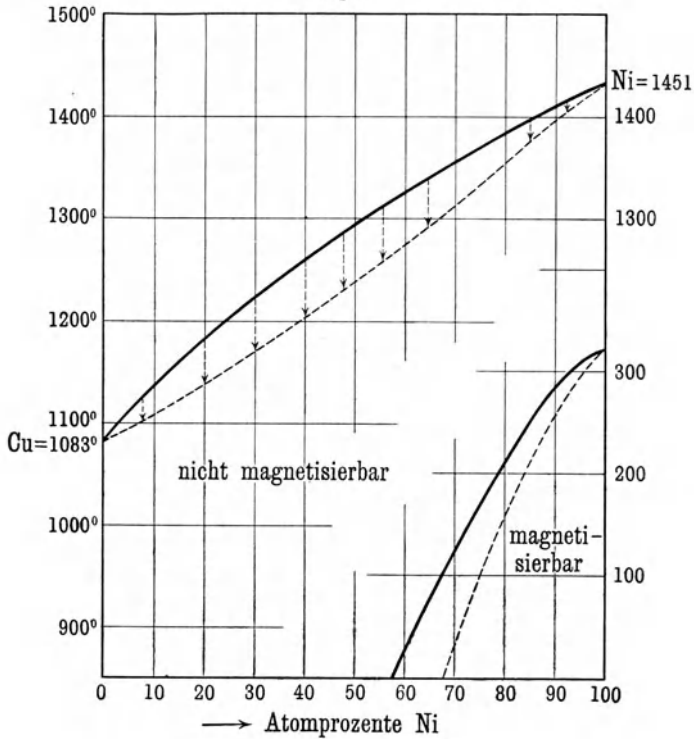
¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 58, 73 (1908).

²⁾ Ebend. 57, 1 (1908).

³⁾ Ebend. 52, 25 (1907).

aufgenommenes Diagramm in Fig. 32 wiedergegeben ist¹⁾. Die Erstarrungskurve zeigt das Bild des lückenlosen Isomorphismus mit stetigem Ansteigen der Erstarrungstemperatur zwischen den entsprechenden Temperaturen der Komponenten. Außerdem aber findet im Gebiet des Festen eine Umwandlung statt. Reines Nickel ist nur unterhalb 320° magnetisch, oberhalb dieser Temperatur

Fig. 32.



¹⁾ Die Zusammensetzung der Legierungen ist hier in Atomprozenten angegeben. Sind a und b die Gewichtsprocente der Komponenten mit den Atomgewichten A und B , so sind die Atomprocente

$$\frac{100 a}{a + b \left(\frac{A}{B}\right)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{100 b \left(\frac{A}{B}\right)}{a + b \left(\frac{A}{B}\right)}$$

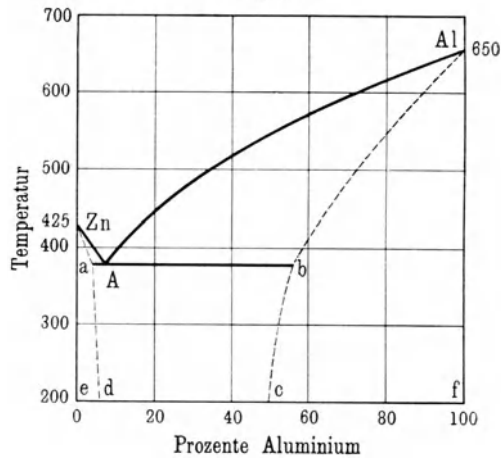
aber unmagnetisch, und diese beiden Zustände sind auch bei den nickelreicheren Cu-Ni-Legierungen noch zu beobachten, nur wird der Umwandlungspunkt des einen Zustandes in den anderen durch wachsenden Kupferzusatz fortgesetzt erniedrigt und liegt bei 60 Proz. Ni bei etwa 30°. Die ausgezogene Kurve bezeichnet die Temperaturen des merkbaren Auftretens des Magnetismus während der Abkühlung; das Vorhandensein eines Umwandlungsintervalls, dessen Größe nicht bestimmt werden konnte, ist durch die gestrichelte Kurve angedeutet.

Sind die beiden Komponenten einer Legierung im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen, im festen Zustande nur beschränkt ineinander löslich, so

existiert, wie im Kap. II, § 7 gezeigt wurde, eine Temperatur non-varianten Gleichgewichts zwischen einer Schmelze von bestimmter Zusammensetzung und den beiden bei dieser Temperatur gesättigten festen Lösungen, und es sind zwei Fälle möglich, je nachdem die Konzentration der Schmelzen innerhalb oder außerhalb der

Mischungslücke des festen Zustandes liegt. Dem von Roozeboom als Typus V beschriebenen ersteren Falle entspricht das von Gautier¹⁾ und später von Heycock und Neville²⁾, sowie insbesondere von Shepherd³⁾ studierte Verhalten der Aluminium-Zinklegierungen, deren Schmelzdiagramm Fig. 33 zeigt. Die Zusammensetzung der mit den verschiedenen Schmelzen im Gleichgewicht stehenden Mischkristalle wurde nicht direkt be-

Fig. 33.



¹⁾ Bull. de la Soc. d'Encouragement, Oktober 1896; Contributions etc., p. 93.

²⁾ Journ. of the Chemical Society 71, 383 (1897).

³⁾ Journ. of Physical Chemistry 9, 504 (1905).

stimmt, und die Äste der *S*-Kurve sind deshalb nur gestrichelt angegeben. Die Legierungen mit 60 Proz. Al erscheinen selbst bei rascher Abkühlung völlig homogen; diejenigen mit 60 bis 75 Proz. Al zeigen in diesem Falle die primär ausgeschiedenen Mischkristalle von einer Hülle eingeschlossen, die aber beim Erhitzen verschwindet. Bei der eutektischen Temperatur (380°) enthalten die beiden Arten von Mischkristallen, aus denen sich das Eutektikum zusammensetzt, bzw. 50 und 2 Proz. Al, bei 220° enthalten dieselben 45 bzw. 4 Proz. Al; entgegen dem im Diagramm der Fig. 18 vorausgesetzten Verhalten steigt also hier die gegenseitige Löslichkeit der festen Metalle mit sinkender Temperatur.

Ein gewisser Grad von Löslichkeit im festen Zustande besteht nach Levin ¹⁾ auch bei dem System Au-Ni, nach Petrenko ²⁾ bei Ag-Sb, nach Vogel ³⁾ bei Au-Bi, nach Arrivaut ⁴⁾ bei Ag-Si, sowie auch wahrscheinlich bei Au-Cu, Ag-Cu und Pb-Sn, wie ja überhaupt die vollständige gegenseitige Unlöslichkeit einen Grenzfall repräsentiert, der vielleicht niemals streng verwirklicht ist.

Dem Roozeboomschen Typus IV entspricht das Verhalten der von Isaac und Tammann ⁵⁾ untersuchten Eisen-Gold-Legierungen, insofern bei denselben die Schmelze, welche mit den beiden Mischkristallen in nonvariantem Gleichgewicht steht, mehr Au enthält als diese beiden Kristalle. Das in Fig. 34 wieder gegebene Diagramm zeigt, daß längs des Kurvenastes *dc* eisenreiche Mischkristalle ausgeschieden werden, deren Kristallisation auf dem Kurvenaste *da* beendigt ist. Die Schmelze *c* und die Kristalle *a* reagieren miteinander unter Bildung der Mischkristalle *b*; doch vollzieht sich die Reaktion nicht streng bei der konstanten Temperatur der Horizontalen *ac* (1168°), und statt scharf ausgeprägter Haltepunkte beobachtet man auf den Abkühlungskurven nur Verzögerungen des Temperaturabfalls, weil die Mischkristalle *a* teilweise von den Mischkristallen *b* eingehüllt werden, wodurch ein glatter Verlauf der Reaktion verhindert wird. Das Maximum der Verzögerung liegt bei etwa 60 Proz. Au. Ent-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 45, 238 (1905).

²⁾ Ebend. 50, 133 (1906).

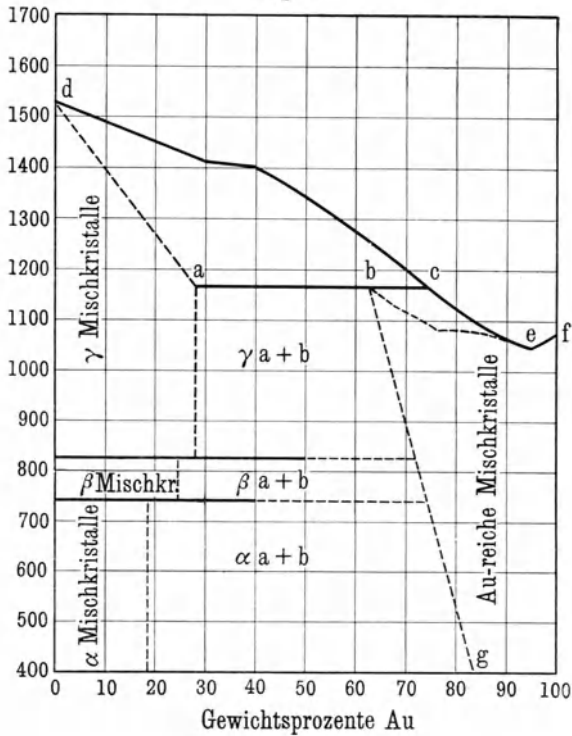
³⁾ Ebend. 50, 145 (1906).

⁴⁾ Ebend. 60, 436 (1908).

⁵⁾ Ebend. 53, 281 (1907).

hielt die ursprüngliche Schmelze mehr Au, als diesem Maximum entspricht, so bleibt nach erfolgter Umsetzung noch ein Überschuß an Schmelze, der längs *ce* unter Ausscheidung von Mischkristallen von der durch *be* gegebenen Zusammensetzung kristallisiert. Das Kristallisationsintervall sinkt jedoch von 80 Proz. Au ab rasch auf Null, und bei 95 Proz. Au zeigt die Erstarrungs-

Fig. 34.



kurve ein deutliches Minimum, die betreffende Schmelze erstarrt einheitlich wie reines Gold.

Die durch geeignete Ätzmittel zum Vorschein gebrachte Struktur der erstarrten Reguli entspricht, wenn dieselben von etwa 1050° an abgeschreckt wurden, den Angaben des Schmelzdiagrammes: Die Schmelzen mit weniger als 28 und mit mehr als 63 Proz. Au erstarren homogen, die anderen zeigen die beiden

Arten von Mischkristallen *a* und *b*, von denen die eisenreichen durch die Ätzmittel dunkel gefärbt, die anderen unverändert gelassen werden. Bei langsamer Abkühlung dagegen zeigen die Reguli mit 20 bis 85 Proz. Au Strukturveränderungen, die, wie im Diagramm angegeben, einerseits der mit sinkender Temperatur abnehmenden Löslichkeit des Eisens in Gold (s. Kurvenast *bg*), andererseits der Umwandlung der bei hohen Temperaturen stabilen γ -Form des Eisens in die β - und α -Form (Umwandlungspunkte 832 und 742°) und der mit dieser Umwandlung verbundenen Abnahme der Löslichkeit des Goldes in Eisen zuzuschreiben sind. So war z. B. der abgeschreckte Regulus mit 20 Proz. Au vollständig homogen, während der langsam gekühlte zwei Strukturelemente, ein helles goldreiches und ein dunkles eisenreiches, erkennen ließ, deren Verschiedenheit auch durch längeres Verweilen auf hoher Temperatur nicht wesentlich beeinflusst wurde.

Viel größer als bei dem System Fe-Au ist die Mischungslücke bei den von Sahmen¹⁾ untersuchten Systemen Co-Cu und Fe-Cu, deren Schmelzdiagramme im übrigen genau dem Roozeboomschen Typus IV entsprechen. In den erstarrten Legierungen geht dann beim Kobalt noch die Umwandlung der nichtmagnetischen in die magnetische Form, beim Eisen ähnlich wie in dem zuvor betrachteten Falle die Umwandlung der γ - in die β -Form und dieser in die α -Form vor sich. Zum System Eisen-Kupfer sei noch bemerkt, daß bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts (1100°) zwischen der Schmelze und den beiden Arten von Mischkristallen diese letzteren 3,5 bzw. 97 bis 97,5 Proz. Cu enthalten und daß die Zusammensetzung der kupferreichen gesättigten Mischkristalle von der Temperatur praktisch unabhängig ist, diejenige der eisenreichen Mischkristalle dagegen sich nur auf die γ -Form des Eisens bezieht, während α -Eisen überhaupt kein Kupfer zu lösen vermag. Demgemäß zeigt sich in allen Schliffen als helles Strukturelement aus den eisenreichen Mischkristallen entstandenes α -Eisen umgeben von kupferreichen Mischkristallen. Mit bloßem Auge erscheint die Farbe der Schliffe schon bei 20 Proz. Eisen etwas grau, bei 50 Proz. Eisen fast eisenfarbig mit schwach rötlichem Schimmer und bei 70 Proz. Eisen von reinem Eisen kaum mehr zu unterscheiden. Die Bruch-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 57, 1 (1908).

fläche einer Legierung mit 85 Proz. Eisen ist aber trotzdem rot, weil beim Bruch immer die roten kupferreichen Mischkristalle, welche die Eisenkristalle umhüllen, zerrissen werden.

Sind die beiden Komponenten einer Legierung schon im geschmolzenen Zustande nur beschränkt ineinander löslich, so erfolgt, wenn die Zusammensetzung der Mischung innerhalb des Mischungsintervalls liegt, beim Überschreiten der Löslichkeitskurve eine Trennung in zwei konjugierte Lösungen, die bei der Temperatur, bei welcher die Löslichkeitskurve die Erstarrungskurve schneidet (vgl. Fig. 17), mit der längs des betreffenden Astes der Schmelzkurve ausgeschiedenen festen Phase in nonvariantem Gleichgewicht stehen. Ein Beispiel für diesen Fall bietet nach Heycock und Neville¹⁾ das System Wismut-Zink. Geschmolzenes Zink löst etwa 2,4 Proz. Bi, geschmolzenes Wismut 15,5 Proz. Zn; daher tritt bei Schmelzen, die mehr Bi bzw. mehr Zn enthalten, als den angegebenen Grenzen entspricht, schon im flüssigen Zustand eine Entmischung ein. Zum gleichen Typus gehören nach Roberts-Austen²⁾ Cu-Pb, nach Mathewson³⁾ Na-Mg, nach Dörinckel⁴⁾ Tl-Cu, nach Gwyer⁵⁾ Al-Bi, nach v. Vegesack⁶⁾ Zn-Tl, nach Petrenko⁷⁾ Ag-Ni, nach Voss⁸⁾ Ni-Pb, und Ni-Tl, nach Lewkonja⁹⁾ Co-Bi, nach Hindrichs¹⁰⁾ Pb-Cr und Ag-Mn. Ist die gegenseitige Löslichkeit der Komponenten im flüssigen Zustande verhältnismäßig groß oder mit anderen Worten die Mischungslücke klein, so unterscheidet sich das Aussehen der Schliche nicht wesentlich von demjenigen, welchem man bei vollständiger Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen Zustande begegnet. In beiden Fällen findet man (vollständige Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustand vorausgesetzt) je nach der Konzentration primär ausgeschiedene Kristalle der einen oder anderen Komponente umgeben von Eutektikum; nur hat, wenn das ursprüngliche

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **71**, 390 (1897).

²⁾ Fourth Report to the Alloys Research Committee 1897.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 191 (1906).

⁴⁾ Ebend. **48**, 185 (1906).

⁵⁾ Ebend. **49**, 311 (1906).

⁶⁾ Ebend. **52**, 32 (1907).

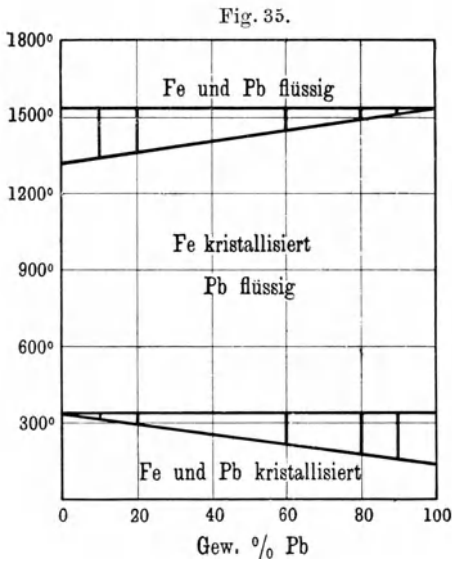
⁷⁾ Ebend. **53**, 212 (1907).

⁸⁾ Ebend. **57**, 34 (1908).

⁹⁾ Ebend. **59**, 293 (1908).

¹⁰⁾ Ebend. **59**, 414, (1908).

Mengenverhältnis der beiden Metalle innerhalb der Mischungslücke liegt, die Ausscheidung der einen Komponente innerhalb der an ihr reicheren Schicht begonnen und hat sich erst, nachdem der Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Schmelzen verschwunden ist, auf die gesamte Masse erstreckt. Die Verschiedenheit der beiden Schichten äußert sich also hauptsächlich in der Menge der primär ausgeschiedenen Kristallart. Wenn aber, wie dies bei kleiner Mischungslücke wahrscheinlich und auch bei großer Mischungslücke keineswegs ausgeschlossen ist, die spezi-



fischen Gewichte der beiden flüssigen Phasen nur wenig voneinander verschieden sind, so kann es geschehen, daß die Trennung in zwei Schichten überhaupt nicht zustande kommt und die eine Flüssigkeit in Gestalt von Tröpfchen nach Art einer Emulsion innerhalb der anderen verteilt bleibt. Diese Verteilung ändert sich dann auch beim Erstarren nicht, und die mikroskopische Untersuchung läßt dieselbe unschwer erkennen.

Am günstigsten sind die Bedingungen für die Trennung der flüssigen Phasen natürlich dann, wenn die beiden Komponenten im flüssigen Zustande bei der Erstarrungstemperatur der höher schmelzenden Komponente überhaupt nicht ineinander löslich sind. In diesem Falle, der nach Dörinckel¹⁾ bei Tl-Al, nach Mathewson²⁾ bei Na-Al, nach Isaac und Tammann³⁾ bei Fe-Pb und Fe-Bi, nach Smith⁴⁾ bei Mg-K, nach Tamaru⁵⁾ bei Si-Pb und

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 185 (1906).

²⁾ Ebend. **48**, 191 (1906). — ³⁾ Ebend. **55**, 58 (1907).

⁴⁾ Ebend. **56**, 109 (1907). — ⁵⁾ Ebend. **61**, 40 (1909).

Si-Tl vollkommen oder praktisch so gut wie vollkommen verwirklicht ist, kristallisiert zuerst bei der Erstarrungstemperatur der höher schmelzenden Komponente die ganze Menge dieser letzteren, worauf dann die Temperatur bis zum Schmelzpunkt der anderen Komponente sinkt und auch diese erstarrt. So stellt Fig. 35 das Schmelzdiagramm des Systems Fe-Pb dar; man erkennt ohne weiteres, daß die Abkühlungskurven sämtlicher Schmelzen bei den Erstarrungstemperaturen des reinen Fe und des reinen Pb (1525° und 327°) Haltepunkte aufweisen, deren Dauer dem ursprünglichen Mischungsverhältnis proportional ist. Die Reguli bestanden aus scharf voneinander getrennten Schichten, und die mikroskopische Untersuchung ließ weder Bleieinschlüsse in der oberen Eisenschicht, noch Einschlüsse von Eisen in der unteren Schicht erkennen, ein Beweis, daß die beiden Metalle auch bei der Schmelztemperatur des Eisens sich nicht merklich ineinander lösen.

§ 2. Binäre Legierungen mit Verbindungen. Über die Frage, ob eine bestimmte binäre Legierung als eine Verbindung der betreffenden Metalle aufzufassen sei, gingen die Ansichten notwendigerweise oft auseinander, solange die Entscheidung lediglich auf Grund des unsicheren Verfahrens der Rückstandsanalyse oder gewisser, auch von anderen Faktoren in hohem Maße abhängiger Eigenschaften, wie der Leitfähigkeit für Elektrizität, erfolgen konnte. Erst die thermische Analyse im Verein mit der metallographischen Prüfung hat, wie im vorigen Kapitel des näheren ausgeführt wurde, hierin Wandel geschaffen; die Modalitäten der Erstarrung und Abkühlung eines flüssigen Gemisches zweier Metalle, sowie das mikroskopische Gefüge der erstarrten Masse geben in vielen Fällen auf die erwähnte Frage eine unzweideutige und sichere Antwort. Mit Hilfe dieser Kriterien ist das Gebiet der Verbindungen zwischen Metallen zwar an manchen Stellen gegen früher eingeschränkt, an anderen aber dafür bedeutend erweitert worden.

Am einfachsten liegen, wie in Kap. II, § 4 gezeigt wurde, die Verhältnisse dann, wenn die zwei Metalle eine, und nur eine einzige Verbindung bilden, die unzersetzt schmelzbar und im flüssigen Zustande mit jedem der freien Metalle vollkommen, im festen Zustande mit denselben gar nicht mischbar ist. Die Schmelz-

kurve besteht nach Fig. 8 (S. 28) aus drei Ästen, deren mittlerer von einem bei der Zusammensetzung der Verbindung gelegenen Maximum nach beiden Seiten absteigt, um in zwei eutektischen Punkten mit den von den Schmelzpunkten der Komponenten aus sich senkenden äußeren Ästen zusammenzutreffen. Diesem Typus entsprechen nach Le Chatelier¹⁾ die Zinn-Kupfer- und Antimon-Kupferlegierungen, nach Gautier²⁾ Ni-Sn, Pb-Cu, Bi-Cu und Sb-Zn (die drei letzteren auf Grund von Untersuchungen von Roland-Gosselin), nach Grube³⁾ Pb-Mg, Mg-Sn, Mg-Tl, Mg-Zn, Mg-Bi und Mg-Sb, nach Mönkemeyer⁴⁾ Te-Bi, nach Vogel⁵⁾ Mg-Si. Das Zustandsdiagramm des letztgenannten Systems ist in Fig. 36 wiedergegeben. Die Existenz einer Verbindung Mg₂Si, welcher ein Gehalt von 63,17 Proz. Mg entspricht, folgt aus dem Vorhandensein eines Maximums der Schmelzkurve, dessen Lage bei 63 ± 1 Proz. Mg gefunden wurde, und wird bestätigt durch die Tatsache, daß die Haltepunkte auf den durch die eutektischen Punkte gezogenen Horizontalen zufolge Extrapolation bei 63 bzw. 64 Proz. Mg Null werden. Der Mg-Gehalt der reinen Verbindung ergibt sich hiernach im Mittel zu 63,33 Proz., also sehr nahe übereinstimmend mit dem theoretischen Wert. Die eutektischen Punkte liegen bei 42 bzw. 96 Proz. Mg; Mischkristalle treten nicht auf, denn die eutektischen Zeiten verschwinden beiderseits erst bei den reinen Komponenten, und das Zustandsdiagramm zerfällt somit in folgende Gebiete: 1. Oberhalb der Schmelzkurve *ABCDE* Gebiet einer homogenen Flüssigkeit; 2. *ABa* Gebiet der Si-Kristalle und Schmelze; 3. *BCb* und 4. *CcD* Gebiet der Mg₂Si-Kristalle und Schmelze; 5. *CEd* Gebiet der Mg-Kristalle und Schmelze. Unterhalb der eutektischen Geraden liegen die Gebiete des vollständig Festen, und zwar ist 6. *aBfe* das Gebiet primär ausgeschiedener Si-Kristalle, umhüllt vom Eutektikum *B* (Si + Mg₂Si); 7. *Bbgf* Gebiet der Mg₂Si-Kristalle in Eutektikum *B*; 8. *cDkg* Gebiet der Mg₂Si-Kristalle und Eutektikum *D* (Mg₂Si + Mg); 9. *Ddik* Gebiet der Mg-Kristalle und Eutektikum *D*.

¹⁾ Bull. de la Soc. d'Encouragement 1895, p. 573.

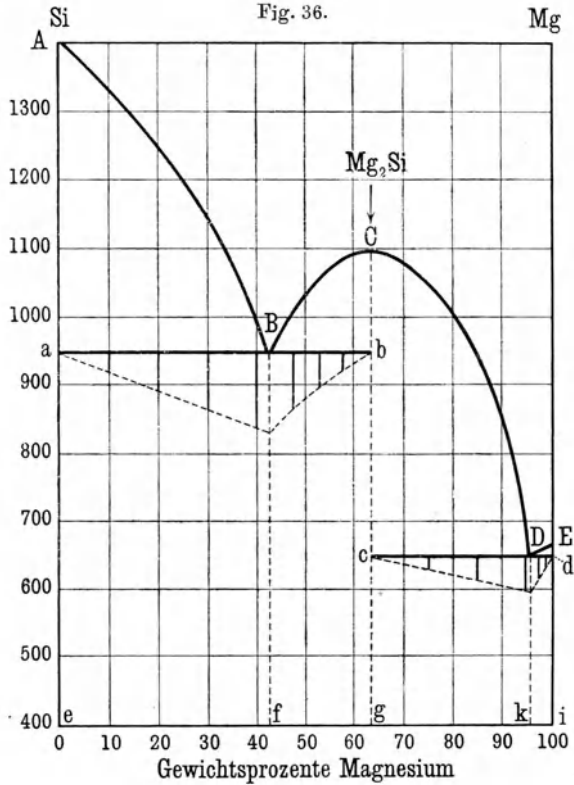
²⁾ Ebend. Okt. 1896; Contributions etc. p. 93.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, 117 (1905); **46**, 76 (1905); **49**, 72 (1906).

⁴⁾ Ebend. **46**, 415 (1905).

⁵⁾ Ebend. **61**, 46 (1909).

Mit diesem Befunde stimmt das Aussehen der Legierungen und das Ergebnis der mikroskopischen Prüfung vollkommen überein. Die aus reinem Si und Mg im theoretischen Verhältnis dargestellte Verbindung ist ein leicht zerbröckelndes, bei 1102° schmelzendes Konglomerat ziemlich harter und sehr spröder Kristalle von blaßblauer Farbe, die an der Luft nicht anlaufen, da-



gegen von H_2SO_4 und HNO_3 unter Entwicklung von Wasserstoff, von HCl unter Entwicklung von Siliciumwasserstoff angegriffen werden. Auf den ungeätzten Schlißflächen der Si-reicheren Legierungen erkennt man schon mit bloßem Auge charakteristische makroskopische Siliciumnadeln, welche von den bei zunehmendem Mg-Gehalt auftretenden oktaedrischen Silicidkristallen

deutlich verschieden sind. Unter dem Mikroskop sieht man in den Reguli mit 0 bis 42 Proz. Mg eine mit wachsendem Mg-Gehalt abnehmende Menge primär ausgeschiedener bräunlicher Si-Kristalle, umgeben von dem aus bräunlichen Silicium- und bläulichen Silicidlamellen aufgebauten Eutektikum. So zeigt Fig. 37 in 68 facher Vergrößerung die Struktur einer Legierung mit 30 Proz. Mg, deren Schlißfläche mit verdünnter Salzsäure geätzt ist, welche die primär ausgeschiedenen Si-Kristalle und die Si-Partikeln des Eutektikums nicht angreift und darum hell erscheinen läßt, während die Verbindung angegriffen ist und darum schwarz erscheint. Von 42 bis 96 Proz. Mg enthalten die Legierungen die primär ausgeschiedene Verbindung Mg_2Si , und zwar von 42 bis 63 Proz. Mg umgeben vom Eutektikum $Mg_2Si + Si$, von 63 bis 96 Proz. Mg umgeben vom Eutektikum $Mg_2Si + Mg$. Demgemäß zeigt Fig. 38, welche in 68 facher Vergrößerung den nicht geätzten Schliff einer Legierung mit 48 Proz. Mg darstellt, die hellen Kristalle der Verbindung, die mit denen des reinen Eutektikums nicht zu verwechseln sind, innerhalb des gleichen Eutektikums wie vorher. Ätzen mit Salzsäure, welche die Verbindung stärker angreift, läßt diese dunkel auf hellem Grunde hervortreten. Fig. 39 zeigt in 140 facher Vergrößerung das Bild einer Legierung von der Zusammensetzung der reinen Verbindung, welches sich kaum von dem Bilde eines reinen Metalles unterscheidet. Fig. 40 endlich zeigt in 68 facher Vergrößerung den mit Salzsäuredämpfen geätzten Schliff einer Legierung mit 75 Proz. Mg; man erblickt die gleichen Silicidkristalle wie in Fig. 38, umgeben von einem Eutektikum, das diesmal aus Mg_2Si und Mg besteht. In den Legierungen mit 96 bis 100 Proz. Mg findet man dieses Metall als primäre Ausscheidung innerhalb des eben erwähnten Eutektikums.

Bilden die Komponenten der Legierung anstatt einer einzigen Verbindung mehrere solche, die unzersetzt schmelzbar und weder untereinander noch mit den benachbarten Komponenten isomorph sind, so resultiert die Schmelzkurve ganz einfach aus der Nebeneinanderlagerung mehrerer Kurven nach Art der soeben betrachteten. Als Beispiele seien die von Mathewson ¹⁾ untersuchten Systeme Na-Sb und Na-Cd erwähnt. Die Schmelzkurve des ersten

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 171 (1906).

Fig. 38.

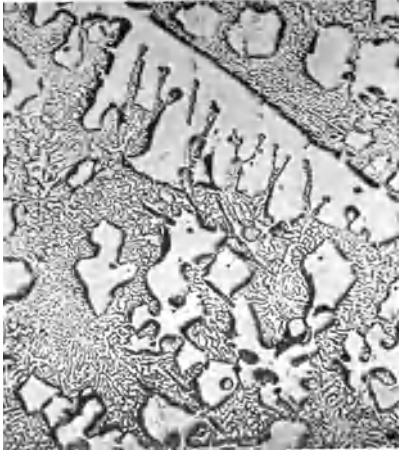


Fig. 37.



Fig. 40.

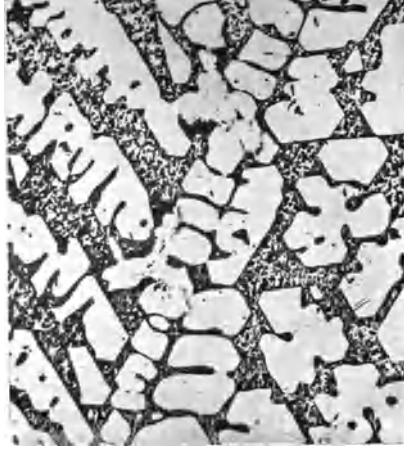
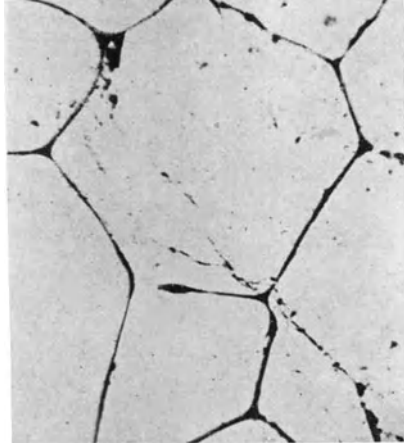


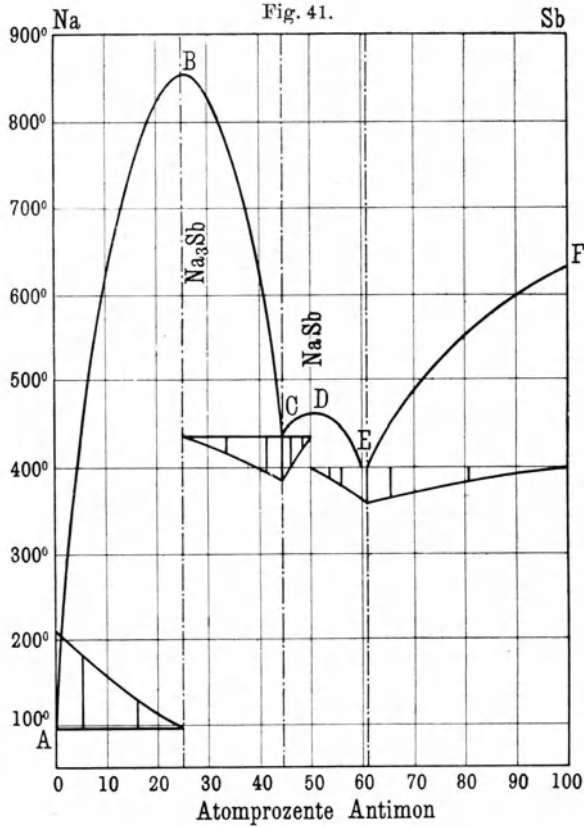
Fig. 39.



Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Dessau, Legierungen.

(Fig. 41, die Konzentrationen sind in Atomprozenten ausgedrückt, die Abszissen mithin diesen und nicht den Gewichtsprozenten proportional) zeigt zwei Maxima, also das Bestehen zweier Verbindungen, deren Formeln nach der Lage der Maxima Na_3Sb und NaSb sind und die bei 856° bzw. 465° schmelzen. Die Schmelz-



punkte der reinen Komponenten sind $630,6$ und $97,5^\circ$; die aus Sb und NaSb bzw. aus NaSb und Na_3Sb bestehenden Eutektika erstarren bei 400 bzw. bei 435° , das dritte Eutektikum unterscheidet sich praktisch nicht von dem reinen Na, sein Erstarrungspunkt liegt bei 97° . Die Zusammensetzung der beiden Verbindungen

dungen ergibt sich, abgesehen von der Lage der Maxima der Schmelzkurve, auch daraus, daß die eutektischen Kristallisationen bei 97 und 435^o bzw. bei 435 und 400^o in der Nähe der betreffenden Konzentrationen verschwinden. Die Untersuchung der Bruchflächen der verschiedenen Legierungen lieferte mit dem thermischen Befund übereinstimmende Resultate.

Das System Na-Cd weist ebenfalls zwei Verbindungen auf, die durch Maxima der Schmelzkurve gekennzeichnet sind und den Formeln NaCd₅ und NaCd₂ entsprechen. Die letztere ist im flüssigen Zustand mit geschmolzenem Na nicht in allen Verhältnissen mischbar; zwischen 30 und 40 Atomproz. Cd besteht eine Mischungslücke, und es tritt daher, wenn das Mischungsverhältnis der Komponenten innerhalb dieser Grenzen liegt, eine Entmischung in zwei flüssige Phasen von der angegebenen Zusammensetzung ein.

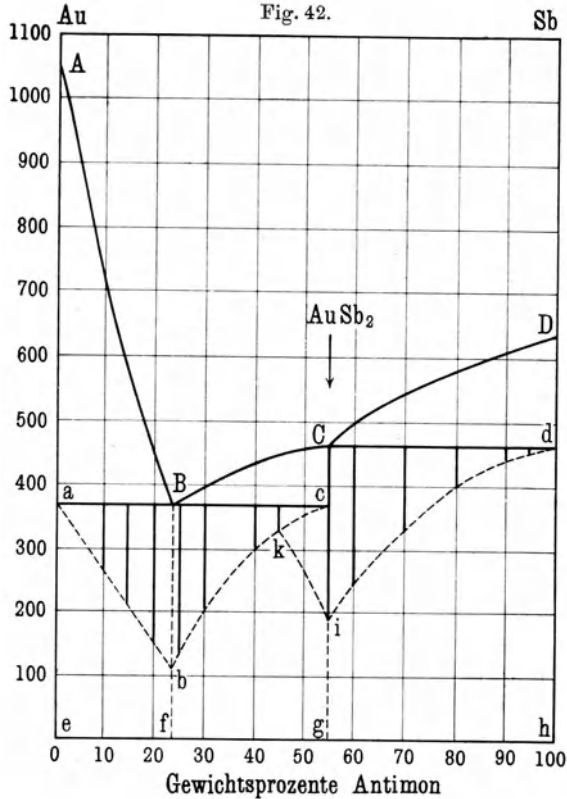
Auch Cu und Mg bilden miteinander unzersetzt schmelzbare und demnach durch Maxima der Schmelzkurve charakterisierte Verbindungen. Boudouard¹⁾ hatte drei Mg-Cu-Verbindungen gefunden: CuMg₂, CuMg und Cu₂Mg mit den Schmelzpunkten 550, 585 und 940^o (die Schmelzpunkte der Komponenten liegen bei 1084 bzw. 661^o); eine genauere Untersuchung von Sahmen²⁾ bestätigt aber nur die Existenz der Verbindungen CuMg₂ und Cu₂Mg mit den Schmelzpunkten 570 und 797^o. Die beiden Verbindungen sind spröde und bilden große Kristalle, an denen man sie in den Schlifften leicht erkennt; sie sind von weißer Farbe, und daher sind nur die ganz kupferreichen Legierungen, die genügende Mengen von freiem Cu enthalten, rötlich gefärbt.

Mitunter ist das Maximum der Schmelzkurve, welches das Vorhandensein einer ohne Zersetzung schmelzenden chemischen Verbindung der Komponenten anzeigt, nur sehr wenig ausgeprägt; ja es kann vorkommen, daß dasselbe auf dem Diagramm überhaupt nicht zutage tritt. Betrachtet man das theoretische Diagramm der Fig. 8 (S. 28), so kann man sich vorstellen, daß der vom Maximum *d* zu dem höheren der beiden eutektischen Punkte führende Zweig *dE* des mittleren Teiles der Schmelzkurve mehr und mehr abnimmt oder ganz verschwindet. Dann fallen *d* und

¹⁾ Bull. de la Soc. d'Encouragement 102, 2, 200 (1903).

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 57, 1 (1908).

E zusammen; der vom mittleren Teil der Schmelzkurve noch übriggebliebene Zweig *Cd* geht kontinuierlich in die eutektische Horizontale *Ek* über, und das Eutektikum enthält nur einen einzigen Strukturbestandteil, nämlich die Verbindung $A_m B_n$. Dieser Fall liegt anscheinend bei dem System Au-Sb vor, dessen von



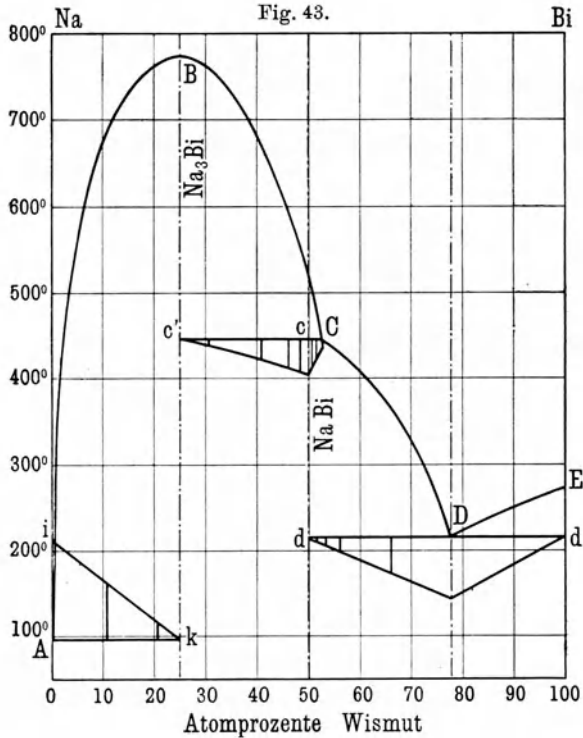
Vogel¹⁾ entworfenes Schmelzdiagramm in Fig. 42 (die Konzentrationen sind in Gewichtsprozenten ausgedrückt) wiedergegeben ist. Die Schmelzpunkte der reinen Komponenten (1064 bzw. 631°) werden durch Zusatz der anderen Komponente bis zum eutektischen Punkt *B* (24 Proz. Sb, Temperatur der eutektischen Kri-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 145 (1906).

stallisation 360°) fortlaufend erniedrigt; längs AB scheidet sich reines Au, längs DC zunächst reines Sb und dann, wenn die Temperatur auf 460° gesunken und die Konzentration des Punktes C erreicht ist, die dieser Konzentration entsprechende Verbindung $AuSb_2$ aus, die aus Au-reicheren Schmelzen von C bis zum eutektischen Punkte B primär kristallisiert. Das Eutektikum selbst enthält als Strukturelemente Au und die genannte Verbindung. Die Zusammensetzung der letzteren, die 54,93 Gewichtsproz. Sb verlangt, ergibt sich übereinstimmend daraus, daß der Haltepunkt von 460° im Punkt C mit 55 Gewichtsproz. Sb ein Maximum erreicht, die Haltezeit auf der eutektischen Horizontalen aBc in c mit 55 Proz. Sb verschwindet und eine Legierung von diesem Antimon Gehalt bei 460° einheitlich erstarrt. In C weist die Schmelzkurve einen Knick auf, in den der Ast BC horizontal einmündet. Dadurch wird die Tatsache zum Ausdruck gebracht, daß ein eigentliches Maximum auf der Schmelzkurve fehlt und die Zusammensetzung der Verbindung praktisch mit dem durch den Knickpunkt bezeichneten Verhältnis der Komponenten übereinstimmt. Andererseits hat diese spezielle Gestalt des Kurvenastes BC zur Folge, daß Haltepunkte, und zwar bei Temperaturen, die nicht merklich unter derjenigen des Punktes C liegen, auch auf den Abkühlungskurven solcher Schmelzen auftreten, deren Antimon Gehalt etwas geringer ist, als dem Punkte C entspricht. Im Diagramm ist dies dadurch angedeutet, daß die Haltezeiten bei 460°, deren Dauer zwischen D und C den Ordinaten der Kurve di unterhalb dC proportional ist, noch jenseits des Maximums eine Fortsetzung ik hat. Der metallographische Befund steht mit dem Inhalt des Diagramms in Einklang.

Würde der Ast BC in Fig. 42 nicht horizontal, sondern schräg von unten her im Punkte C eintreffen, so würde dies gemäß den Darlegungen in Kap. II bedeuten, daß zwischen den beiden Komponenten eine chemische Verbindung besteht, die aber nur im festen Zustande, und zwar unterhalb der Temperatur des Punktes C existenzfähig ist. Bei sinkender Temperatur entsteht diese Verbindung, wenn der Punkt C erreicht ist, aus der in diesem Punkte vorhandenen Schmelze und der längs DC primär ausgeschiedenen Kristallart; Wärmezufuhr dagegen bewirkt bei der Temperatur der Geraden Cd den Zerfall der Verbindung in die Schmelze C und die erwähnte Kristallart. Ein Maximum der

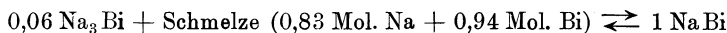
Schmelzkurve ist deshalb nicht vorhanden; die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich aber aus der Lage des Maximums der Haltezeit bei der Umwandlungstemperatur. Dieser Fall liegt unter anderen bei dem von Mathewson¹⁾ untersuchten System Na-Bi vor, dessen Schmelzdiagramm Fig. 43 darstellt. Allerdings bilden die beiden Metalle auch eine unzersetzt schmelzende Ver-



bindung Na_3Bi , deren Vorhandensein und deren Formel sich aus dem Maximum B der Schmelzkurve ergibt; beschränkt man aber die Betrachtung auf den rechts von B gelegenen Teil des Diagramms und sieht Na und die Verbindung Na_3Bi als Komponenten des Systems an, so hat man den soeben beschriebenen Fall. Das Diagramm lehrt dann, daß längs des Kurvenastes BC die Ver-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 171 (1906).

bindung Na_3Bi kristallisiert, daß aber bei der Temperatur der Horizontalen $c'C$ (445°) zwischen dieser Verbindung und der Schmelze von der Zusammensetzung C eine Umsetzung stattfindet, aus der gemäß der Gleichung



eine neue Verbindung hervorgeht. Diese scheidet sich dann auch primär längs des Kurvenastes CD bis zum eutektischen Punkte D (218°) aus und bildet zusammen mit reinem Bi das in D kristallisierende Eutektikum. Die Zusammensetzung der Verbindung ergab sich übereinstimmend aus der Lage des Maximums der Haltezeit bei 445° und dem Verschwinden des eutektischen Haltepunktes in D . Allerdings ist andererseits, wie aus dem Diagramm zu ersehen, die Haltezeit im Punkte C nicht, wie es theoretisch der Fall sein sollte, streng gleich Null, und dies bedeutet, daß auch aus der Schmelze C allein, ohne Mitwirkung von festem Na_3Bi , noch eine gewisse Menge der Verbindung NaBi kristallisiert; doch wird diese Anomalie erklärlich, wenn man bedenkt, wie wenig die Schmelze in ihrer prozentischen Zusammensetzung von der Verbindung NaBi verschieden und wie gering deshalb auch gemäß der obigen Gleichung die Menge Na_3Bi ist, die neben der Schmelze C vorhanden sein muß, um den glatten Verlauf der Reaktion herbeizuführen.

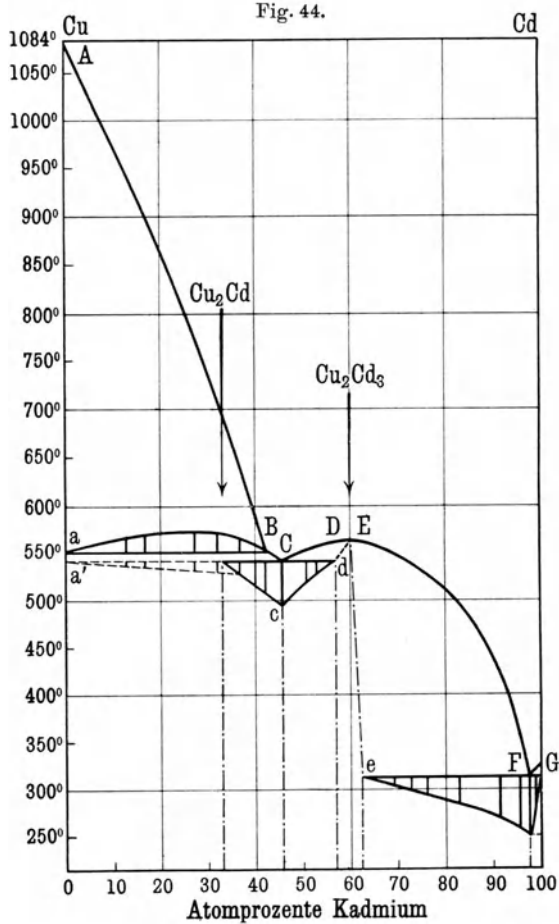
Die Verbindung Na_3Bi , die bereits von Joannis¹⁾ und von Lebeau²⁾ auf chemischem Wege isoliert und von Kurnakow³⁾ aus dem Schmelzdiagramm des Systems Na-Bi nachgewiesen worden war, ist von blauvioletter Farbe, feinkristallinisch, spröde und oxydiert sich rasch an feuchter Luft. Eine Schmelze von der Zusammensetzung derselben erstarrt einheitlich bei 775° (Maximum B der Schmelzkurve); die primäre Ausscheidung auf dem Ast ABC der Schmelzkurve besteht aus Na_3Bi . Das Eutektikum in A fällt mit dem reinen Na, sein Erstarrungspunkt mit dem des letzteren ($97,5^\circ$) zusammen, daher fehlt der vom eutektischen Punkte zum Schmelzpunkte der einen Komponente aufwärts führende Ast der Schmelzkurve. Die Verbindung NaBi ist weniger spröde als Na_3Bi , und das reine Bi bildet mit Na_3Bi (von 75

¹⁾ Compt. rend. **114**, 582 (1892).

²⁾ Ibid. **130**, 502 (1900).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 439 (1900).

bis 50 Atomproz. Na) hellgraue Konglomerate. Die Härte der beiden Verbindungen unterscheidet sich nicht merklich von derjenigen des Wismuts.



Kupfer und Kadmium bilden, wie aus dem von Sahmen¹⁾ bearbeiteten Schmelzdiagramm (Fig. 44) ersichtlich ist, ebenfalls zwei Verbindungen miteinander, von denen die eine im Maximum

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 301 (1906).

des Kurvenastes $CDEF$ (564°) unzersetzt schmilzt, die andere bei Abkühlung von Schmelzen mit 100 bis 54,6 Atomproz. Cu durch Umlagerung zwischen den längs des Kurvenastes AB primär ausgeschiedenen Cu-Kristallen und der im Punkt B vorhandenen Schmelze entsteht, also umgekehrt durch Wärmezufuhr bei der Temperatur des Punktes B in jene Komponenten zerfällt. Die letztere Verbindung kristallisiert ferner primär längs des Kurvenastes BC . Die Zusammensetzung der ersteren Verbindung ist aber aus dem Maximum der Schmelzkurve nicht sicher festzustellen, weil dieses nur wenig ausgeprägt ist, während andererseits die durch Extrapolation bestimmten Nullwerte der Haltezeiten bei den Temperaturen der Eutektika C und F nicht bei der Konzentration der Verbindung zusammenfallen. Vielmehr verschwindet die erstere Haltezeit schon im Punkte d bei geringerem, die andere in e bei größerem Gehalt an Cd; Schmelzen mit 56,9 bis 62,6 Atomproz. Cd kristallisieren homogen, und die Verbindung gelangt also innerhalb dieses Intervalls nicht rein, sondern in Gestalt von Mischkristallen mit Cu bzw. Cd und demgemäß auch nicht bei konstanter, sondern bei sinkender Temperatur zur Ausscheidung. Nur der Umstand, daß eine Schmelze mit 59,4 Atomproz. Cd vollständig isotherm erstarrt, läßt für die dem Maximum entsprechende Verbindung die Formel Cu_2Cd_3 (60 Atomproz. Cd) als die angemessenste erscheinen.

Die Formel der anderen Verbindung bleibt zunächst ebenfalls unsicher, denn die (mit ammoniakalischer Lösung von H_2O_2 geätzten) Schliffe der Legierungen im Konzentrationsintervall AB (0 bis 42 Atomproz. Cd) zeigen primär ausgeschiedene Kupferkristalle innerhalb einer weißen Masse, die ihrerseits vom Eutektikum C umgeben ist. Die weiße Masse besteht aus der fraglichen Verbindung, die aber die Kupferkristalle eingeschlossen und den vollständigen Verlauf der Reaktion zwischen diesen und der Schmelze verhindert hat. Es bleibt also, auch bei geringerem Cd-Gehalt als im Punkte B , ein Überschuß an Schmelze übrig, der längs BC noch ein gewisses Quantum an Verbindung ausscheidet und dann in C , wie dies im Diagramm durch die Verlängerung der eutektischen Geraden bis a' angedeutet ist, eutektisch kristallisiert. Der geschilderten Struktur entspricht der Umstand, daß die fragliche Verbindung, die im theoretischen Fall aus der Umlagerung bei der konstanten Temperatur des Punktes B

hervorgeht, in Wirklichkeit sich erst nach einer mehr oder minder beträchtlichen Unterkühlung ausscheidet. Die Zeitdauer der Reaktion zwischen den Kupferkristallen und der Schmelze *B* gestattet keinen Schluß auf die Zusammensetzung der Verbindung, denn da diese Reaktion nicht zu Ende verläuft, bildet sich aus allen Schmelzen ungefähr die gleiche Menge der Verbindung; die Haltezeiten sind, wie im Diagramm angedeutet, innerhalb eines größeren Konzentrationsintervalls annähernd gleich, und ein Maximum ist nicht zu erkennen. Durch Extrapolation aus den normalen eutektischen Haltezeiten in *C*, die ja bei der Zusammensetzung der Verbindung verschwinden müssen, ergibt sich indessen für diese die Formel Cu_2Cd , zu der auch Mylius und Fromm¹⁾ auf chemischem Wege gelangt waren.

Zwei unter Zersetzung schmelzende Verbindungen finden sich nach Vogel²⁾ bei dem System Au-Pb. Die eine derselben, von der Formel Au_2Pb , entsteht durch Wärmeentziehung bei 418° aus Schmelzen mit 100 bis 55 Proz. ursprünglichem Gehalt an Au infolge von Umlagerung zwischen dem primär ausgeschiedenen Au und der übriggebliebenen Schmelze mit 55 Proz. Au; sie kristallisiert ferner als direkte Ausscheidung bei sinkender Temperatur aus Schmelzen mit 55 bis 28 Proz. Au. Wenn der Goldgehalt der Schmelze auf diesen letzteren Betrag gesunken ist, setzt sich dieselbe bei 254° mit den Kristallen von Au_2Pb zu einer neuen Verbindung AuPb_2 um, die dann weiter noch bei absteigender Temperatur primär auskristallisiert und zusammen mit Pb das bei 215° erstarrende Eutektikum bildet. Bei 211° endlich erleidet die Verbindung AuPb_2 sowohl im Konglomerat mit Au_2Pb , wie für sich allein und im Konglomerat mit Pb eine durch einen Haltepunkt der Abkühlungskurven gekennzeichnete polymorphe Umwandlung.

Bei dem System Gold-Zinn hat Vogel³⁾ drei Verbindungen gefunden, von denen nur eine unzersetzt schmelzbar ist. Diese letztere, von der Formel AuSn (Schmelzpunkt 418°), scheidet sich aus Schmelzen mit 20 bis 60 Gewichtsproz. Sn ab. Von 0 bis 20 Proz. Au besteht die Ausscheidung nicht aus reinem Au, sondern aus Mischkristallen, deren Sättigungsgehalt an Sn etwa 5 Proz.

¹⁾ Chem. Ber. 27, I, 630 (1894).

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 45, 11 (1905).

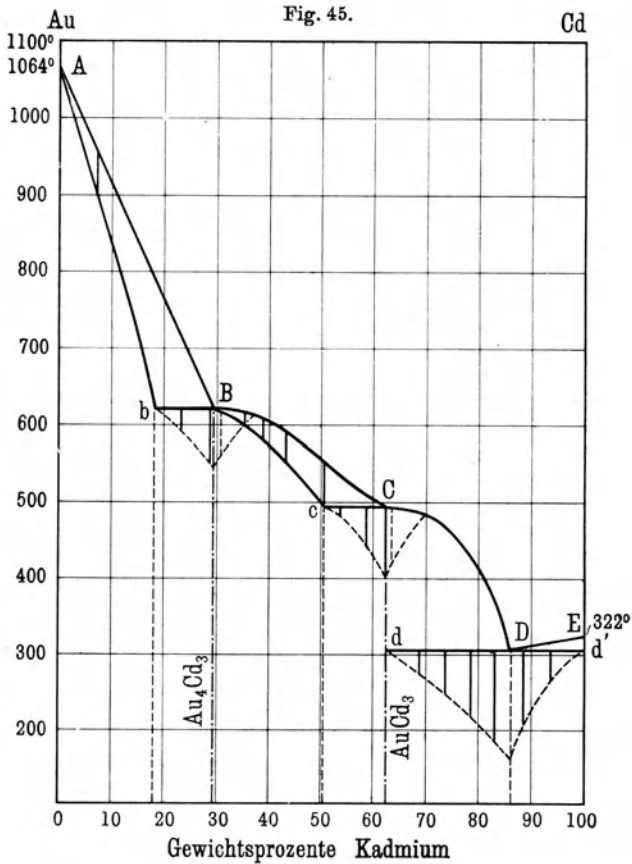
³⁾ Ebend. 46, 60 (1905).

beträgt. Diese Mischkristalle und die Verbindung AuSn bilden die Strukturelemente eines Eutektikums, das aus allen Schmelzen mit 5 bis 37,5 Gewichtsproz. Sn bei 280° erstarrt. Dagegen tritt die aus den Schmelzen von 37,5 bis 60 Proz. Sn hervorgehende Verbindung AuSn bei 308° mit der Schmelze, deren Sn-Gehalt bei dieser Temperatur auf 60 Proz. angewachsen ist, in Reaktion unter Bildung einer neuen Verbindung AuSn₂, die sich aus den Sn-reicheren Schmelzen auch primär ausscheidet, um bei 252° mit der Schmelze, deren Sn-Gehalt dann 80 Proz. beträgt, eine dritte Verbindung, AuSn₄, zu bilden. Aus Schmelzen mit 80 bis 90 Proz. Sn kristallisiert diese letztere Verbindung primär, aus den noch Sn-reicheren Schmelzen scheidet sich reines Sn aus; bei 217° endlich kristallisiert ein aus AuSn₄ und Sn bestehendes Eutektikum. Die Verbindung AuSn erscheint in Gestalt glänzend silbergrauer, dendritisch angeordneter, meist abgerundeter Kristalle, die von den Mischkristallen aus Au und Sn durch ihre größere Widerstandsfähigkeit gegen Königswasser zu unterscheiden sind; Legierungen mit primär ausgeschiedenem AuSn₂ zeigen im Bruch ein Gefüge von dünnen, glänzenden Blättchen; die Verbindung AuSn₄ endlich gleicht ungeätzt der Verbindung AuSn₂, ist aber weicher und weniger politurfähig und wird von Säuren leichter angegriffen als diese.

Häufig kommt es vor, daß eine Verbindung mit einer ihrer Komponenten Mischkristalle bildet. Ihre Auffindung oder die Feststellung ihrer Formel ist dadurch mitunter sehr erschwert. Ein Beispiel hierfür war bereits beim System Kupfer-Kadmium erwähnt worden; ein anderes bietet das von Vogel¹⁾ untersuchte System Gold-Kadmium, dessen Zustandsdiagramm in Fig. 45 dargestellt ist. Wie dasselbe zeigt und das homogene Gefüge der Reguli bestätigt, scheidet sich aus den goldreichen Schmelzen kein reines Au, sondern eine Reihe Cd-haltiger Mischkristalle ab, die bei 623° mit 18 Proz. Cd gesättigt sind. Bei größerem Cd-Gehalt kristallisiert aus der Schmelze *B* mit 30 Proz. Cd, die nach Ausscheidung des gesättigten Mischkristalls *b* zurückbleibt, eine Verbindung Au₄Cd₃, deren Zusammensetzung, ganz wie beim System Au-Sb (Fig. 42), mit derjenigen der Schmelze *B* übereinstimmt. Die erstarrten Reguli im Intervall *bB* sind daher Konglomerate

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 333 (1906).

aus gesättigten Mischkristallen *b* und Kristallen der Verbindung Au_4Cd_3 . Schmelzen mit 30 bis 51 Proz. Cd kristallisieren innerhalb der Temperaturintervalle zwischen den Kurven *BC* und *Bc*, und da das Gefüge der erstarrten Legierungen ein vollständig



homogenes ist, so muß man annehmen, daß dieselben aus Mischkristallen von Au_4Cd_3 mit Cd bestehen. Zwischen 51 und 63 Proz. Cd bilden die Mischkristalle *c* die primäre Ausscheidung, während die zurückbleibende Schmelze von der Zusammensetzung *C* bei 492° zu einer zweiten Verbindung, AuCd_3 , erstarrt. Auch hier

entspricht die Zusammensetzung der Verbindung derjenigen der Schmelze C , und der durch Kristallisation der letzteren gewonnene Regulus erweist sich bei mikroskopischer Untersuchung als völlig homogen, während die Reguli aus dem Intervall cC als Konglomerate zweier Kristallarten, nämlich des gesättigten Mischkristalls c und der Verbindung C , zu erkennen sind. Die Verbindung $AuCd_3$, die Mylius und Fromm bereits aus Goldchloridlösungen mit metallischem Kadmium ausgefällt hatten, scheidet sich ferner aus den kadmiumreicheren Schmelzen, ohne Mischkristalle zu bilden, längs des Kurvenastes CD aus; längs DE besteht die primäre Kristallisation aus Cd , und auf der Horizontalen dd' des Punktes D (Temperatur 303°) kristallisiert ein Eutektikum aus $AuCd_3$ und Cd .

Bei dem ebenfalls von Vogel¹⁾ untersuchten System Gold-Zink existieren zwei durch ein Maximum der Schmelzkurve bzw. durch einen Knickpunkt derselben nach Art von B und C in Fig. 45 charakterisierte Verbindungen $AuZn$ und Au_3Zn_5 , die unzersetzt schmelzen und von denen die erstere sowohl mit Au wie mit Zn , die letztere mit Zn Mischkristalle bildet; ferner zeigt das Diagramm die Existenz einer durch Umlagerung aus Au_3Zn_5 mit einer zugehörigen Schmelze entstehenden und dementsprechend bei Wärmezufuhr in diese beiden Phasen zerfallenden Verbindung $AuZn_3$.

Einen eigenartigen Fall von Mischbarkeit einer Verbindung mit einer ihrer Komponenten bilden die Aluminium-Magnesiumlegierungen. Dieselben wurden zuerst von Boudouard²⁾ näher untersucht, der aus dem Erstarrungsbild auf die Existenz dreier Verbindungen Al_4Mg , $AlMg$ und $AlMg_2$ schloß; eine erneute Prüfung durch Grube³⁾ ergab aber statt dessen nur eine einzige, durch ein Maximum B der Schmelzkurve (Fig. 46) charakterisierte Verbindung von der Formel Al_3Mg_4 . Diese Verbindung bildet auch, wie aus dem Diagramm zu entnehmen ist, die primäre Ausscheidung längs des Kurvenastes BC und einen Strukturbestandteil des auf der Horizontalen gk kristallisierenden Eutektikums, dessen anderer Bestandteil reines Mg ist. Dagegen erstarrt jede der Legierungen im Konzentrationsbereich zwischen B und A

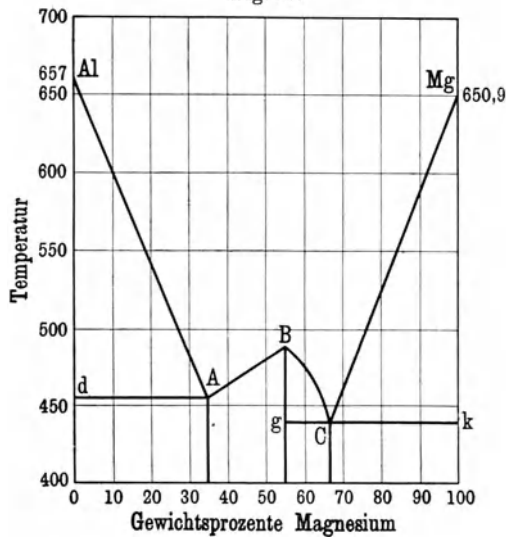
¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 319 (1906).

²⁾ Compt. rend. **132**, 1325; **133**, 1003 (1900).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 225 (1905).

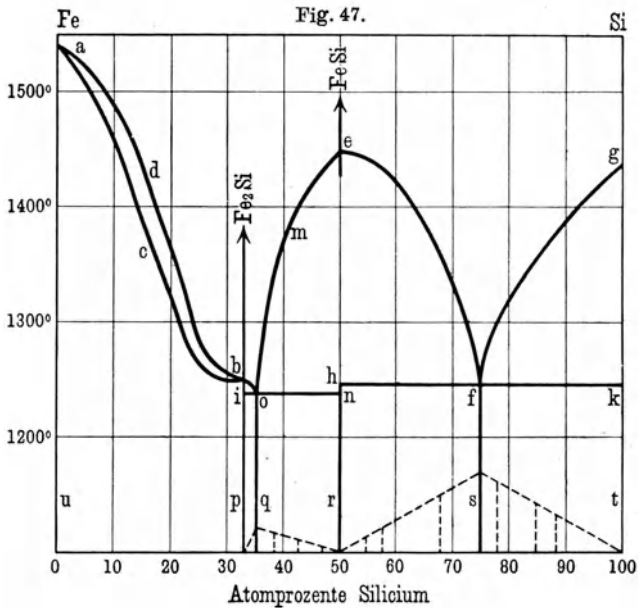
(von 55 bis etwa 35 Proz. Mg) einheitlich bei konstanter, von *B* nach *A* regelmäßig sinkender Temperatur und verhält sich somit ganz wie eine chemische Verbindung; erst die Legierungen mit weniger als 35 Proz. Mg (zu diesem Bereich gehören die in der Technik unter dem Namen Magnalium verwendeten) zeigen wieder ein heterogenes Gefüge und bestehen aus primär kristallisiertem Al innerhalb eines bei der Temperatur der Horizontalen *dA* erstarrenden Eutektikums, das sich aus reinem Al und einem durch den Punkt *A* bestimmten Strukturelement zusammensetzt. Das homogene Gefüge der Legierungen im Konzentrationsbereich zwischen *A* und *B* erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß außer der schon erwähnten Verbindung Al_3Mg_4 keine weitere vorhanden und daß diese im Bereich zwischen *A* und *B* mit Al isomorph ist. Der Theorie nach sollten dann allerdings die Punkte *A* und *B* durch zwei Kurven, eine *L*-Kurve der beginnenden und eine *S*-Kurve der vollendeten Erstarrung verbunden sein, das heißt die Erstarrung jeder Schmelze sollte innerhalb eines Temperaturintervalls und nicht bei konstanter Temperatur vor sich gehen; doch läßt die Theorie immerhin die Möglichkeit offen, daß die Kristallisationsintervalle verschwindend klein sind und die beiden Kurven demnach für die Beobachtung zusammenfallen. Die mikroskopische Untersuchung der erstarrten Legierungen bestätigt diese Auffassung insofern, als sie für die Existenz eines durch die letztere nicht vorgesehenen Strukturelementes keine Anhaltspunkte liefert.

Fig. 46.



Der Theorie nach sollten dann allerdings die Punkte *A* und *B* durch zwei Kurven, eine *L*-Kurve der beginnenden und eine *S*-Kurve der vollendeten Erstarrung verbunden sein, das heißt die Erstarrung jeder Schmelze sollte innerhalb eines Temperaturintervalls und nicht bei konstanter Temperatur vor sich gehen; doch läßt die Theorie immerhin die Möglichkeit offen, daß die Kristallisationsintervalle verschwindend klein sind und die beiden Kurven demnach für die Beobachtung zusammenfallen. Die mikroskopische Untersuchung der erstarrten Legierungen bestätigt diese Auffassung insofern, als sie für die Existenz eines durch die letztere nicht vorgesehenen Strukturelementes keine Anhaltspunkte liefert.

Vollständiger Isomorphismus zwischen einer Verbindung und einer ihrer Komponenten findet sich ferner nach Guertler und Tammann¹⁾ bei dem System Eisen-Silicium. Das betreffende Zustandsdiagramm ist in Fig. 47 wiedergegeben. Aus demselben geht hervor, daß Schmelzen mit 0 bis 33 Atomproz. Si innerhalb eines Kristallisationsintervalls zwischen der *L*-Kurve *adb* und der *S*-Kurve *acb* erstarren. In der Tat werden Schiffe der betreffenden Reguli, auch wenn die Abkühlung ziemlich rasch erfolgt war, von



Salzsäure gleichmäßig angegriffen und enthalten somit nur ein Strukturelement. Eine Schmelze von der Zusammensetzung *b* erstarrt einheitlich bei konstanter Temperatur und ist daher als eine chemische Verbindung aufzufassen; die Zusammensetzung (33 Atomproz. Si) ergibt die Formel Fe_2Si , und die gleiche Verbindung hatten auch verschiedene Autoren bereits als Rückstand beim Auflösen der Legierungen mit weniger als 30 Proz. Si in Säuren aufgefunden. Diese Legierungen bestehen also aus Misch-

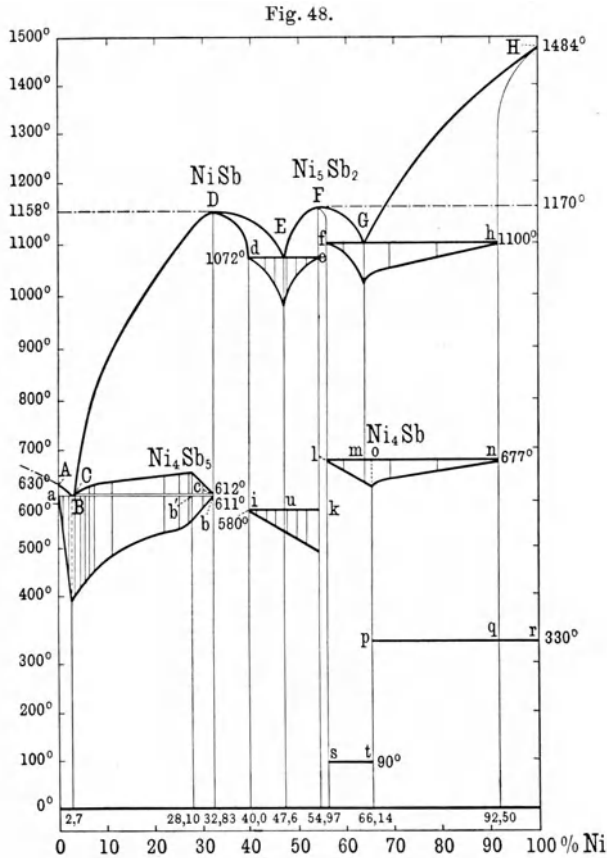
¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 47, 163 (1905).

kristallen von Fe und Fe_2Si . Eine zweite unzersetzt schmelzende Verbindung ist durch das Maximum *e* des Kurvenastes *mef* charakterisiert; sie bildet die primäre Ausscheidung zu beiden Seiten des Maximums und einen Strukturbestandteil der bei den Temperaturen der Horizontalen *ion* und *hfk* kristallisierenden Eutektika. Aus der Lage des Maximums und der durch Extrapolation gefundenen Nullwerte der Haltezeiten auf den erwähnten Horizontalen ergibt sich FeSi als die Formel der Verbindung. Die Tatsache, daß ein Regulus mit 34,7 Atomproz. Si ausschließlich aus einem Eutektikum besteht, dessen Menge mit steigendem Si-Gehalt der Schmelze abnimmt und bei 50 Atomproz. Si Null wird, zwingt zu der Annahme, daß der Kurvenast *em* nicht im Punkte *b*, sondern in dem durch die Zusammensetzung jenes Eutektikums bestimmten Punkte *o* endet, der mit *b* durch einen aufsteigenden Kurvenast *ob* verbunden sein muß. Längs *oef* scheidet sich demnach primär die Verbindung FeSi , längs *bo* die Verbindung Fe_2Si , endlich längs des von *f* zum Schmelzpunkt des reinen Si ansteigenden Kurvenastes *fg* reines Si aus; die Strukturelemente der auf den Horizontalen *ion* und *hfk* erstarrenden Eutektika sind die beiden Verbindungen Fe_2Si und FeSi bzw. FeSi und Si, und die erstarrten Reguli bestehen innerhalb des Gebietes *acbpu* aus Mischkristallen von Fe mit Fe_2Si , innerhalb *ioqp* und *onrq* aus Fe_2Si bzw. FeSi und dem Eutektikum *o*, innerhalb *hfsr* und *fkts* aus FeSi bzw. Si und dem Eutektikum *f*. Die mikroskopische Struktur und die sonstigen Eigenschaften der Fe-Si-Legierungen zeigten sich mit diesen aus der thermischen Analyse gezogenen Folgerungen im Einklang.

Den interessanten Fall einer chemischen Umlagerung innerhalb der bereits erstarrten Legierungen bietet nach Lossew¹⁾ das System Nickel-Antimon, dessen Zustandsdiagramm in Fig. 48 dargestellt ist. Die Schmelzkurve weist zwei Maxima *D* und *F* bei 1158 und 1170° auf, die den unzersetzt schmelzenden Verbindungen NiSb und Ni_5Sb_2 (32,83 bzw. 54,97 Gew.-Proz. Ni) entsprechen. Die erstere dieser Verbindungen ist kupferrot, sehr hart und spröde, in HNO_3 , nicht aber in HCl , H_2SO_4 und in Basen löslich; die andere ist noch härter, aber weniger spröde, von feinkörnigem Bruch und der Farbe des Gußeisens und ver-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 58 (1906).

hält sich gegen Reagenzien ähnlich wie NiSb. Vom reinen Sb ausgehend, wird der Schmelzpunkt durch Zusatz von Ni bis zum eutektischen Punkt *B* (Temperatur 611°, Ni-Gehalt 2,7 Proz.) erniedrigt, und die erstarrten Legierungen zeigen die teils ab-



gerundeten, teils eckigen, bei schwachem Ätzen rosensfarb anlaufenden Sb-Kristalle auf dem Grunde des feinkörnigen gelben Eutektikums *B*. Von *D* aus dagegen scheidet sich aus Schmelzen mit größerem Sb-Gehalt, als der Verbindung NiSb entspricht, längs des Kurvenastes *DC* zunächst diese Verbindung als primäre

Fig. 50.



Fig. 49.



Fig. 52.

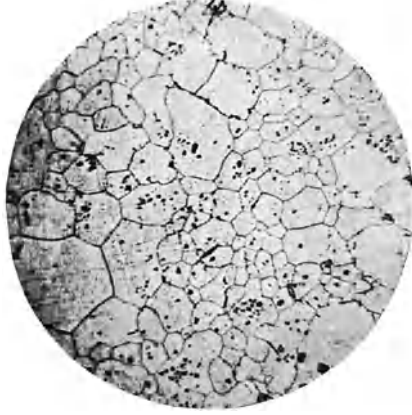
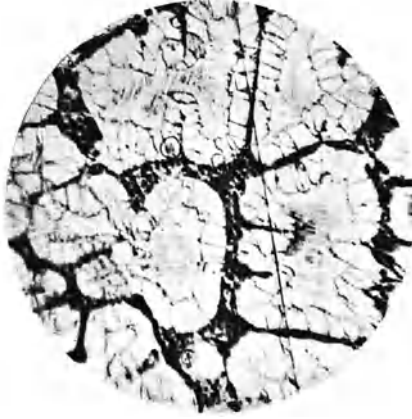


Fig. 51.



Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

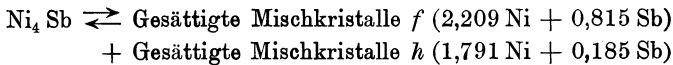
Dessau, Legierungen.

Kristallisation aus; bei der Temperatur des Punktes C (612°) tritt aber ein Haltepunkt auf, und es entsteht durch Umsetzung zwischen der Schmelze und den Ni Sb-Kristallen eine neue Verbindung, für die sich aus der Lage des Maximums des Haltepunktes die Formel $Ni_4 Sb_5$ als wahrscheinlichste ergibt. Die gleiche Verbindung bildet dann auch die primäre Ausscheidung längs des kurzen Kurvenstücks CB — sie tritt bei einem Regulus mit 3 Proz. Ni auf dem Grunde des Eutektikums in Gestalt glänzender weißer Nadeln auf — und bei allen Schmelzen zwischen D und B erstarrt endlich, mit einer für die Sb-Legierungen charakteristischen, mehr oder minder starken Unterkühlung, dasselbe Eutektikum aus Sb und $Ni_4 Sb_5$, das auch die Grundmasse der Legierungen zwischen A und B bildet. Daß die eutektische Kristallisation erst bei der Zusammensetzung der Verbindung Ni Sb und nicht bereits bei derjenigen der Verbindung $Ni_4 Sb_5$ ihr Ende erreicht, läßt auf einen unvollständigen Verlauf der Umsetzung zwischen der Schmelze und den Ni Sb-Kristallen schließen; und in der Tat zeigen die betreffenden mit Salpetersäure geätzten Reguli unter dem Mikroskop eine je nach der Konzentration des Ätzmittels gelbe bis blaue Kristallart (Ni Sb), umhüllt von einer weißen Schicht ($Ni_4 Sb_5$), und in den Zwischenräumen dieser letzteren ein graues Eutektikum. Fig. 49, welche das Bild des Schliffes einer Legierung mit 22,25 Proz. Ni in 190facher Vergrößerung wiedergibt, läßt diese Struktur deutlich erkennen.

Aus Schmelzen mit mehr als 32,83 Proz. Ni scheiden sich längs DE Mischkristalle der Verbindung Ni Sb mit Ni von der durch den Kurvenast Dd bestimmten Zusammensetzung aus. Andererseits scheidet sich längs FE die reine Verbindung $Ni_5 Sb_2$ aus, und auf der Horizontalen dEe erstarrt bei 1072° ein aus dem gesättigten Mischkristall d und $Ni_5 Sb_2$ bestehendes Eutektikum. Bei 47,6 Proz. Ni erreicht die Dauer der eutektischen Kristallisation ein Maximum; die betreffende Legierung erstarrt vollständig bei konstanter Temperatur und besteht sonach ausschließlich aus dem Eutektikum. Das Bild des mit HNO_3 geätzten Schliffes, das Fig. 50 in 65facher Vergrößerung wiedergibt, bestätigt diese Aussage der Abkühlungskurve. Die Verbindung $Ni_5 Sb_2$ scheidet sich ferner längs FG in Form von Mischkristallen mit Ni aus, deren Zusammensetzung durch den Kurvenast Ff gegeben ist; längs HG besteht die Ausscheidung aus Misch-

kristallen von Ni und Sb, deren Zusammensetzung dem Kurvenast *Hh* entspricht, und auf der Horizontalen *fGh* endlich erstarrt bei 1100° ein Eutektikum aus den gesättigten Mischkristallen *f* und *h*.

In den erstarrten Legierungen mit mehr als 40 Proz. Ni finden noch weitere Veränderungen statt. Die Verbindung Ni₅Sb₂ erleidet bei 580° eine polymorphe Umwandlung, die auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 40 bis 55 Proz. Ni durch einen Haltepunkt kenntlich ist. Die Dauer desselben wächst innerhalb der angegebenen Grenzen mit dem Ni-Gehalt der Legierung; beträgt der letztere aber nur wenig mehr, als der Zusammensetzung der Verbindung Ni₅Sb₂ (54,97 Proz. Ni) entspricht, so wird der Haltepunkt stark verkürzt und ist bald kaum mehr vorhanden, und die polymorphe Umwandlung des Ni₅Sb₂ scheint somit in den Mischkristallen mit Ni stark beeinträchtigt oder völlig verhindert. Ferner tritt bei den Legierungen mit 57 bis 92,5 Proz. Ni bei 677° eine Reaktion ein, welche auf den Abkühlungskurven durch einen Haltepunkt gekennzeichnet ist, dessen Dauer bei 66 Proz. Ni ein Maximum beträgt. Die mikroskopische Beobachtung lehrt, daß hier eine chemische Umsetzung stattgefunden und aus zwei verschiedenen Kristallarten sich eine neue gebildet hat. Wie aus dem in Fig. 51 in 165facher Vergrößerung wiedergegebenen Bilde des mit HNO₃ geätzten Schliffes einer Legierung mit 60 Proz. Ni zu ersehen ist, umgibt die neue Verbindung die bei dieser Zusammensetzung aus der Schmelze primär ausgeschiedenen Mischkristalle *f*. In Fig. 52, welche in 190facher Vergrößerung den mit HNO₃ geätzten Schliff einer Legierung mit 65,21 Proz. Ni darstellt, ist die ganze Bildfläche von den Polygonen der neuen Verbindung ausgefüllt; die Formel derselben ergibt sich aus der Zusammensetzung dieser Legierung, und übereinstimmend damit aus dem Maximum der Dauer des Haltepunktes, zu Ni₄Sb. Die bei 677° stattfindende Reaktion wird durch die Gleichung



dargestellt. Sie ist reversibel; denn wenn man den fast ganz aus der Verbindung Ni₄Sb bestehenden Regulus mit 65,2 Proz. N kurze Zeit auf 700° erhitzt und dann abschreckt, so nimmt er

ein faseriges Gefüge an, das auf zwei Strukturelemente, die Mischkristalle *f* und *h*, hinweist. Durch das Abschrecken ist also der oberhalb 677° stabile Zustand in das tiefere Temperaturgebiet hinübergerettet worden.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß die Legierungen mit 100 bis 57 Proz. Ni bei gewöhnlicher Temperatur magnetisierbar sind, und zwar diejenigen mit mehr als 70 Proz. Ni in erheblicherem Maße, die beiden anderen bedeutend weniger stark. Die Verbindung Ni_4Sb und die Ni-ärmeren Legierungen verlieren ihre Magnetisierbarkeit bei 90°, die Ni-reicheren bei derselben Temperatur wie das reine Ni, nämlich bei 330°.

Der feste Zustand der Ni-Sb-Legierungen umfaßt hiernach folgende Gebiete: 1. Unterhalb *aB* Konglomerate von Sb und Eutektikum *B*. 2. Unterhalb *Bb* Konglomerate von NiSb, Ni_4Sb_5 und Eutektikum *B*. Bei vollständigem Verlauf der Reaktion zwischen NiSb und der Schmelze würde dieses Gebiet in zwei Felder unterhalb *Bb'* und unterhalb *b'b* zerfallen, das erstere mit Ni_4Sb_5 und Eutektikum *B*, das letztere mit Ni_4Sb_5 und NiSb. 3. Unterhalb *Dd* ungesättigte Mischkristalle aus NiSb und Ni. 4. *dEui* Gebiet der Konglomerate aus gesättigten Mischkristallen Ni-NiSb und Eutektikum *E*. 5. *Eeku* Gebiet der Konglomerate aus der oberhalb 580° beständigen β -Form von Ni_5Sb_2 und Eutektikum *E*. 6. und 7. Unterhalb *iu* und *uk* dieselben Konglomerate wie in 4. und 5., doch ist sowohl das als Bestandteil des Eutektikums *E* vorhandene Ni_5Sb_2 in 4. und 5., wie auch das primär ausgeschiedene in 5. aus der β -Form in die α -Form übergegangen. 8. Unterhalb *Ff* ungesättigte Mischkristalle Ni- Ni_5Sb_2 . 9. *fGml* Gebiet der Konglomerate aus gesättigten Mischkristallen *f* (Ni- Ni_5Sb_2) und Eutektikum *G* (gesättigte Mischkristalle *f* + gesättigte Mischkristalle *h*). 10. *Ghnm* Gebiet der Konglomerate aus gesättigten Mischkristallen *h* (Ni-Sb) und Eutektikum *G*. 11. *Hhnqr* Gebiet der ungesättigten Mischkristalle Ni-Sb in nichtmagnetischem Zustand. 12. *lots* Gebiet der Konglomerate aus Ni_5Sb_2 und Ni_4Sb in nichtmagnetischem Zustande. 13. *onqp* Gebiet der Konglomerate aus gesättigten Mischkristallen *h* und Ni_4Sb , nicht magnetisierbar. 14., 15. und 16. Unterhalb *st*, *pq* und *qr* Gebiete derselben Konglomerate, bzw. ungesättigten Mischkristalle wie 12., 13. und 11., jedoch in magnetisierbarem Zustande.

§ 3. Verbindungsfähigkeit und Isomorphismus der Metalle. In den vorstehenden Paragraphen haben die mustergültigen Untersuchungen von Heycock und Neville über die Kupfer-Zinnlegierungen, diejenigen von Shepherd und anderen über die Kupfer-Zinklegierungen, sowie die umfangreichen Arbeiten mit Bezug auf die gewerblich wichtigsten Legierungen des Eisens keine Berücksichtigung gefunden, da denselben in Kap. VI eine besondere Betrachtung vorbehalten ist. Überhaupt konnte es sich, wie schon hervorgehoben wurde, nur darum handeln, das gegenseitige Verhalten der Metalle an der Hand charakteristischer Beispiele zu erläutern.

Tammann¹⁾ hat das gesamte über dies Verhalten vorliegende Material in der übersichtlichen Form einer Tabelle vereinigt, die wir beistehend wiedergeben. In derselben sind die in Folge kommende Metalle in vertikaler und in horizontaler Reihe angeordnet, und bei jeder Kombination zweier Metalle sind die Formeln der zwischen denselben vorhandenen chemischen Verbindungen, sowie die sonstigen Kennzeichen ihres gegenseitigen Verhaltens angegeben. Das Zeichen $f \sim$ sagt aus, daß die beiden Metalle im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, das Zeichen $K \sim$, daß sie im festen Zustande eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Das Fehlen chemischer Verbindungen zwischen den beiden Metallen ist durch 0, das Vorhandensein einer chemischen Verbindung, deren Formel nicht sicher festgestellt ist, durch X kenntlich gemacht. Das Zeichen fL weist auf eine Mischungslücke im flüssigen Zustande, das Zeichen KL auf eine solche in der Reihe der Mischkristalle hin. Die Konzentrationsintervalle dieser Lücken sind durch die den Zeichen fL und KL beigetzten Zahlen bezeichnet. Die Angabe $fL 2 - 92$ Bi, 0, $KL 0 - 100$ beim System Bi Al sagt also aus, daß Wismut und Aluminium beim Schmelzpunkt des höher schmelzenden Metalles wenig ineinander löslich sind und eine Schmelze beider Metalle sich in eine schwerere Schicht mit 92 und eine leichtere mit 2 Proz. Bi trennt; ferner, daß beim Erstarren eine Verbindung sich nicht bildet und die erstarrte Masse aus zwei gesonderten Schichten von reinem Bi und reinem Al besteht. Die Aussage $KL 6 - 23$ Pb beim System Pb Tl bedeutet:

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 1908, Nr. 49, S. 789.

	Ag	Au	Mg	Zn	Cd	Hg	Al	Tl	Sn
Cu	$f \sim 0$ KL 6-95 Cu	$f \sim 0$ K \sim	$f \sim$ Cu Mg ₂ , Cu ₂ Mg KL 0-100	$f \sim$ Cu ₂ Zn ₃ , Cu Zn ₄ KL 2,5-70 Cu	$f \sim$ Cu ₂ Cd ₃ , Cu ₂ Cd ? KL 0-100 Cu	—	$f \sim$ AlCu ₃ , AlCu, Al ₂ Cu KL 4-71 u. 88,5-91 Cu	$f \sim$ 3-33 Cu 0 KL 0-95? Cu	$f \sim$ Cu ₄ S Cu ₃ Sn ₁ Cu KL 0-93
Ag		$f \sim 0$ K \sim	$f \sim$ Ag Mg, Ag Mg ₃ KL 0-72	$f \sim$ Ag ₃ Zn ₂ , Ag Zn, Ag ₂ Zn ₃ , Ag ₂ Zn ₅ KL 10-78 Ag	$f \sim$ Verbindungen wahr- scheinlich	—	$f \sim$ Ag ₃ Al, Ag ₂ Al KL 0-95 Ag	$f \sim 0$ KL 0-90 Ag	$f \sim$ Ag ₄ S KL 0-80
Au				$f \sim$ Au Zn, Au ₂ Zn ₂ , Au Zn ₈ KL 19-88 Au	$f \sim$ Au ₄ Cd ₃ , Au Cd ₂ KL 0-82 Au	—	$f \sim$ Au, Al Au ₃ Al ₂ , Au ₂ Al, Au Al ₂ , Au Al	$f \sim 0$ KL 0-95 Au	$f \sim$ Au S Au Sn ₂ , Au KL 0-96
Mg				$f \sim$ Mg Zn ₂ KL 0-100 Mg	$f \sim$ Mg Cd K \sim	—	$f \sim$ Al ₃ Mg ₄ , KL 0-35 u. 55-100 Mg	$f \sim$ Tl ₃ Mg ₈ , Tl Mg ₂ , Tl ₂ Mg ₃ KL 0-92 Mg	$f \sim$ Mg ₂ KL 0-100
Zn					$f \sim 0$ KL 0-100 Cd	$f \sim 0$ KL 0-67 Zn	$f \sim 0$	$f \sim$ 2-95 Tl KL 0-100 Zn	$f \sim 0$ KL? 0-1
Cd						$f \sim 0$ KL 62-65 Cd	$f \sim$ 9-100 Cd 0 KL 0-100 Cd	$f \sim 0$ KL? 0-100	$f \sim$ X KL? 0-1
Hg								$f \sim$ Hg ₂ Tl KL?	$f \sim$ Hg S KL 0-95
Al								$f \sim$ 0-100 Al KL 0-100 Al	$f \sim 0$ KL 0-100
Tl									$f \sim 0$ KL?
Sn									
Pb									
Sb									
Bi									
Mn									
Fe									
Co									
Ni									

Sn	Pb	Sb	Bi	Mn	Fe	Co	Ni	Pd	
Cu_4Sn , Sn_2CuSn 0-93 Cu	fL 16-61 Cu KL 0-97 Cu	$f \sim \text{Cu}_3\text{Sb}$, Cu_2Sb KL 0-90? Cu	$f \sim 0$ KL 0-100	$f \sim 0$ $K \sim$	$f \sim 0$ KL 2,5-97 Fe	$f \sim 0$ KL 4-90 Co	$f \sim 0$ $K \sim$	$f \sim 0$ $K \sim$	$f \sim 0$ $K \sim$
Ag_4Sn 0-80 Ag	$f \sim 0$ KL 0,3-100 Ag	$f \sim \text{Ag}_3\text{Sb}$ KL 0-86 Ag	$f \sim 0$ KL 0-95 Ag	fL 2-87 Mn 0 KL 0-100 Mn	fL 0-100 0 KL 0-100	fL 0-100 0 KL 0-100	fL 10-98 Ni 0 KL 0-96 Ni	$f \sim 0$ $K \sim$	$f \sim 0$ KL 4
AuSn , Au_2Sn_4 0-96 Au	$f \sim \text{Au}_3\text{Pb}$, AuPb_2 KL 0-100 Au	$f \sim \text{AuSb}_2$ KL 0-100	$f \sim 0$ KL 0-95 Au	—	$f \sim 0$ KL 37-72 Fe, bei 20° KL 20-82 Fe	—	$f \sim 0$ KL 5-80 Ni	$f \sim 0$ $K \sim$	$f \sim 0$ $K \sim$
Mg_2Sn 0-100 Sn	$f \sim \text{PbMg}_2$ KL 0-100 Mg	$f \sim \text{Mg}_3\text{Sb}_2$ KL 0-100	$f \sim \text{Mg}_3\text{Bi}_2$ KL 0-100	—	—	—	$f \sim \text{NiMg}_2$, Ni_2Mg KL 0-100	—	—
0 ? 0-100	fL 1-99 Zn 0 KL ? 0-100	$f \sim \text{Zn}_3\text{Sb}_2$ ZnSb KL ? 0-100	fL 2-90 Bi 0	—	$f \sim$ bis 20 Proz. Fe untersucht FeZn_7 , FeZn_3	CoZn_4	NiZn_3 KL 0-14 Ni	—	—
X ? 0-100	$f \sim 0$ KL ?	$f \sim \text{Cd}_3\text{Sb}_2$, CdSb KL 0-100	$f \sim 0$	Mn in siedendem Cd unlöslich	—	—	NiCd_4	—	—
HgSn 0-95 Sn	$f \sim 0$ KL 0-65 Pb	—	$f \sim$	—	—	—	—	—	—
0 0-100 Al	fL 5-100 Pb 0 KL 0-100	fL ? AlSb langsame Bildung KL ?	fL 2-92 Bi 0 KL 0-100	fL 14-42 Mn Al_3Mn ? AlMn_3 ?	$f \sim \text{Fe}_2\text{Al}_3$ KL 66-48 u. 40-0 Fe	$f \sim \text{Co}_3\text{Al}_3$ Co_2Al_3 , CoAl KL 90,5-80 u. 68,5-0 Co	$f \sim \text{NiAl}_3$, NiAl_2 , NiAl KL 87,5-81 u. 68,4-0 Ni	—	—
0 KL ?	$f \sim \text{PbTl}_2$? KL 6-23 Pb	$f \sim \text{Tl}_3\text{Sb}$ KL ?	$f \sim \text{Bi}_3\text{Tl}_3$ BiTl_3 KL 0-66 u. 92-93 Tl	—	fL 0-100 0 KL 0-100	fL 2-99 Co 0 KL 0-100	fL 0-90 Ni 0 KL 0-98 Ni	—	—
	$f \sim 0$ KL 0-100	$f \sim \text{SbSn}$ KL 8-50 u. 53-90 Sb	$f \sim 0$ KL 0-97 Sn	$f \sim \text{SnMn}_4$, SnMn_2 , SnMn ? KL 0-92 Mn	$f \sim$ Verbindung X KL 0-81 Fe	$f \sim \text{Co}_3\text{Sn}$, Co_2Sn_4 ? KL 0-100	fL 3,5-18 u. 30-45 Ni Ni_3Sn_2 , Ni_2Sn , Ni_4Sn ? KL 0-85 Ni	—	$f \sim \text{PtSn}$, Pt K
		$f \sim 0$ KL 0-100	$f \sim 0$ KL ? 0-100	fL 12-90 Mn 0 KL 0-100 Mn	fL 0-100 0 KL 0-100	fL 0-100 0 KL 0-100	fL 16-72 Ni 0 KL 0-96 Ni	$f \sim \text{PdPb}_2$, PdPb , Pd_2Pb , Pd_3Pb KL 0-77 Pd	$f \sim X$,
			$f \sim 0$ KL 0-50? Bi	$f \sim \text{Sb}_2\text{Mn}_3$, SbMn_2 KL 0-31, 41-49 u. 53-100	$f \sim \text{Fe}_3\text{Sb}_2$ i Fe_2Sb KL 0-41 u. 45-95 Fe	$f \sim \text{CoSb}$, CoSb_2 KL 0-100	$f \sim \text{Ni}_4\text{Sb}_5$, NiSb , Ni_5Sb_2 , Ni_4Sb KL 0-92,5 Ni	—	—
					fL 0-100 0 KL 0-100	fL 0-100 0 KL 0-100	$f \sim \text{NiBi}_3$ NiBi ? KL 0-99,5 Ni	—	—
					$f \sim 0$ $K \sim$	—	$f \sim$ Verbindungen $K \sim$	—	—
						$f \sim 0$ $K \sim$	$f \sim \text{FeNi}_2$? $K \sim$	—	—
							$f \sim 0$ $K \sim$	—	—

Pt	Cr	Si
$f \sim 0$ $K \sim$	$fL 2-98 Cr$ 0 $KL 0-100$	$f \sim Cu_3 Si$ $Cu_9 Si_4$ $KL 4-100 Si$
$f \sim 0$ $KL 48-95 Pt$	$fL 5-92 Cr$ 0 $KL 0-100$	$f \sim 0$ $KL 0-90 Si$
$f \sim 0$ $K \sim$	—	—
—	—	$f \sim Mg_2 Si$ $KL 0-100 Si$
—	Verbind. X	—
—	Cr in siedendem Cd unlöslich	—
—	—	—
—	$fL 4-55 Cr$ $AlCr_3?$ $KL?$	$f \sim 0$ $KL 0-100 Si$
—	—	$fL 0-100 Si$ 0 $KL 0-100 Si$
$f \sim Pt_3 Sn$ $PtSn, Pt_2 Sn_3,$ $Pt_3 Sn_3$ $KL?$	$fL 0-87 Cr$ 0 $KL 0-95 Cr$	$f \sim 0$ $KL 0-100 Si$
$f \sim X, Pt Pb, X$	$fL 10-75 Cr$ 0 $KL 0-100 Cr$	$fL 0-100 Si$ 0 $KL 0-100 Si$
—	$f \sim Sb_2 Cr Sb Cr$ $KL 0-30$ u. $32,5-90 Cr$	$f \sim 0$ $KL 0,3-99 Si$
—	$fL 0-100$ 0 $KL 0-100$	$fL 2-100 Si$ 0 $KL 0-99,2 Si$
—	—	$f \sim Mn_2 Si,$ Mn Si $KL 10-100 Si$
—	$f \sim$ Verbind. X KL abhängig von der Temperatur, auf welche die Schmelze erhitzt wurde	$f \sim Fe Si$ $KL 20-100 Si$
—	$f \sim$ $K \sim$ Verbind. X	$f \sim Co_3 Si,$ $Co_3 Si_2, Co Si,$ $Co Si_2, Co Si_3$ $KL 9-92,5 Co$
—	$f \sim 0$ $KL 42-43 Ni$	$f \sim Ni_2 Si$ $Ni_3 Si, Ni_3 Si_2,$ Ni Si, $Ni_2 Si_3$ $KL 0-14$ u. $19-100 Si$

Blei und Thallium bilden Mischkristalle, aber in der Reihe derselben findet sich eine Lücke von 6 — 23 Gewichtsprozenten Blei; daher bestehen die erstarrten Legierungen, deren Gesamtkonzentration in diese Lücke fällt, bei der Temperatur der vollständigen Erstarrung aus einem Gemenge zweier gesättigter fester Lösungen mit 6 und 23 Proz. Pb.

Aus dem Inhalt dieser Tabelle zieht nun Tammann einige wichtige Schlußfolgerungen allgemeiner Natur. Mit Bezug auf die Verbindungsfähigkeit der Elemente ergibt sich, daß die Elemente, die im periodischen System zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, untereinander keine Verbindungen bilden; ferner, daß ein beliebiges Element entweder mit allen Elementen einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne oder mit keinem der Gruppenglieder Verbindungen eingeht. Der erste Teil dieser Aussage ergibt sich u. a. aus dem Verhalten der Gruppen Cu-Ag-Au und Zn-Cd-Hg. Was den zweiten Teil anbetrifft, so finden sich bei den binären Kombinationen der Elemente der Kupfergruppe mit 17 anderen Elementen nur zwei Ausnahmen von der Regel: Au bildet mit Pb zwei Verbindungen, während Pb mit Cu und Ag im untersuchten Temperaturgebiet keine Verbindung eingeht; Si verbindet sich mit Cu, nicht aber mit Ag. Ähnliches zeigt sich hinsichtlich der Verbindungsfähigkeit der Elemente der Zn-Gruppe. Bei den binären Kombinationen mit 15 fremden Metallen, einschließlich der Na-Verbindungen, findet man nur zwei Ausnahmen: während Tl mit Zn und Cd keine Verbindungen eingeht, verbindet es sich nach Kurnakow mit Hg; und während Sn mit Zn keine Verbindung liefert, geben Hg und Cd mit Sn je eine Verbindung. Auch in der Gruppe des Ni, Pd und Pt findet man bei 14 binären Kombinationen nur eine Ausnahme.

Es besteht also bei den erwähnten natürlichen Gruppen im engeren Sinne im Verhalten der Gruppenglieder gegenüber fremden Metallen eine weitgehende Analogie; diese Gruppen verhalten sich beliebigen anderen Elementen gegenüber ähnlich wie die Glieder einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen, welche ja ebenfalls mit einem fremden Körper entweder alle oder alle nicht in Wechselwirkung treten. Dagegen stehen die Glieder derjenigen Gruppen, in welchen sich ein Übergang von metalloiden zu metallischen Eigenschaften vollzieht, wie in den Gruppen As, Sb und Bi, betreffs ihrer Verbindungsfähigkeit nicht in dem engen Verbande

einer homologen Reihe. Man ersieht aus der Tabelle, daß Sn und Pb nur in sieben binären Kombinationen sich einander gleich verhalten, während in sieben anderen Kombinationen, wenn Sn Verbindungen eingeht, Pb keine Verbindungen bildet, und daß Sb und Bi nur in fünf von 15 binären Kombinationen das gleiche Verhalten zeigen. Man wird hier, wie Tammann hervorhebt, daran erinnert, daß nach Runge und Kayser die Spektren des Zn, Cd und Hg und ebenso diejenigen der Cu-Gruppe einen analogen Bau aus Linienserien aufweisen, während in den Spektren von Sb und Ni, Sn und Pb solche Serien fehlen.

Was ferner die Valenzen der Metalle anbelangt, so findet man bei den Verbindungen der Metalle untereinander Formeln, welche den Valenzen der Metalle in ihren Salzen entsprechen, nur relativ selten; von etwa 120 Verbindungen, welche in der Tabelle aufgeführt sind, können nur etwa 30 mit der Salzvalenz der Metalle in Übereinstimmung gebracht werden. Es treten also bei den binären Metallverbindungen die individuellen Eigenschaften der Elemente deutlicher hervor als bei den Salzen; die Formeln der Verbindungen der Metalle einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne mit einem fremden Elemente sind trotz der weitgehenden chemischen Analogien zwischen den Gruppengliedern einander durchaus nicht immer analog.

Auch betreffs des Isomorphismus der Elemente gibt das Material der Tabelle Tammann Gelegenheit zu bedeutsamen Schlußfolgerungen. Setzt man in dem Mitscherlichschen Postulat, wonach chemisch analog zusammengesetzte Körper Mischkristalle bilden können, an Stelle der analogen Zusammensetzung der Verbindungen die chemische Analogie der Elemente, so wird dieses abgeänderte Postulat durch das Verhalten der Metalle zueinander in weitgehendem Maße bestätigt. Eine Anordnung des periodischen Systems, in welcher chemisch einander analoge Elemente näher beieinander stehen, als chemisch voneinander verschiedene, läßt erkennen, daß im allgemeinen die Elemente einer natürlichen Gruppe untereinander Mischkristalle bilden können, und ferner, daß bei den in dieser Anordnung nicht weit voneinander entfernten Elementen, welche sich im zentralen Teile des Systems befinden, lückenlose Reihen von Mischkristallen häufig sind. Die mit dem erweiterten Mitscherlichschen Postulat in Zusammenhang stehende Regel, welche chemisch verwandten Ele-

menten die Fähigkeit gegenseitiger Verbindung abspricht, wird durch die Erfahrung nicht bestätigt: das Material der Tabelle lehrt, daß Isomorphismus und Verbindungsfähigkeit sich im allgemeinen nicht ausschließen und daß besonders bei höheren Temperaturen aus den Schmelzen binärer Metallgemische sowohl Verbindungen als auch Mischkristalle zur Abscheidung gelangen.

Ist der Isomorphismus zweier Elemente kein vollkommener, sind also Mischungslücken vorhanden, so zeigt es sich, daß die Kristalle des Elements mit dem höheren Schmelzpunkt mehr von dem Element mit dem niederen Schmelzpunkt gelöst enthalten, als umgekehrt diejenigen des letzteren Elements von dem ersteren. Metalle mit hohem Schmelzpunkt scheiden sich aus binären Schmelzen in der Regel nicht rein, sondern als Mischkristalle aus; dagegen kristallisieren die Elemente mit niedrigem Schmelzpunkt aus binären Schmelzen mit den ersteren in so gut wie reinem Zustand. Wenn die Schmelzpunkte beider Metalle hoch liegen, so tritt häufig lückenlose Mischbarkeit auf. Bestimmend für die Fähigkeit zweier Elemente, Mischkristalle zu bilden, erscheint also weniger die chemische Analogie, als vielmehr die Temperatur der Kristallisation. Die Gründe für diese Erscheinung können nach Tamman in der größeren kinetischen Energie der bei höherer Temperatur in der Schmelze vorhandenen Molekeln des gelösten Stoffes und in den größeren Molekularabständen in den Kristallen des schwerer schmelzbaren Stoffes bei höheren Temperaturen gesucht werden.

V. Ternäre Legierungen.

Zur graphischen Darstellung der Zusammensetzung der Legierungen dreier Metalle benutzt man nach Gibbs das gleichseitige Dreieck, dessen Ecken A , B , C den reinen Stoffen entsprechen und auf dessen Seiten AB , BC und CA jeder Punkt eine binäre Legierung aus A und B , B und C , C und A in dem durch das umgekehrte Verhältnis der Abstände des Punktes von A und B bzw. von B und C oder von C und A bestimmten Mischungsverhältnis kennzeichnet. Dann repräsentiert jeder Punkt M der Dreiecksfläche eine und nur eine ternäre Legierung, deren Gehalt an A , B und C den Abständen des Punktes M von

den A , B und C gegenüberliegenden Seiten BC , AC und AB proportional ist.

In der Tat ist die Summe der drei Abstände $Ma + Mb + Mc$ (Fig. 53) gleich der Höhe Ah des Dreiecks ABC . Denn der Inhalt dieses letzteren ist gleich der Summe der Dreiecksflächen $BMC + AMC + AMB$, d. h.

$$= \frac{1}{2}(BC \cdot Ma + AC \cdot Mb + AB \cdot Mc) = \frac{1}{2}BC(Ma + Mb + Mc).$$

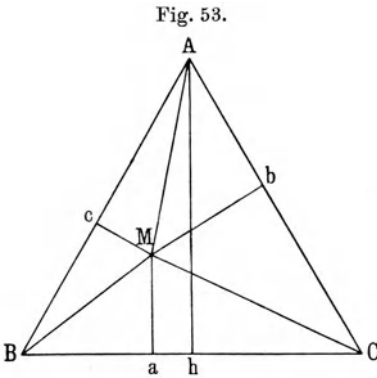
Andererseits aber ist der Inhalt auch $= \frac{1}{2}BC \cdot Ah$, daher

$$Ah = Ma + Mb + Mc.$$

Demnach ändert sich, wenn man den Punkt M innerhalb des Dreiecks verschiebt, zwar das Verhältnis der drei Abstände

$Ma : Mb : Mc$, nicht aber die Summe Ah derselben, und wenn man diese letztere $= 100$ setzt, so repräsentiert der Punkt M durch seine Lage in der Dreiecksfläche die Prozentgehalte der drei Komponenten A , B und C in den ternären Legierungen dieser Stoffe.

Ferner stehen, da $aB : aC = MB : MC = Mc : Mb$ ist, die Entfernungen des Punktes a von B und C in demselben

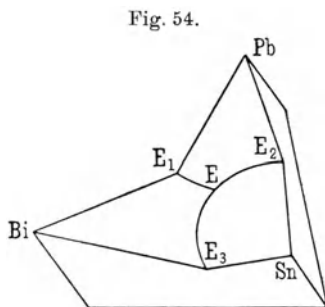


Verhältnis zueinander wie diejenigen des Punktes M von AB und AC . Daher ist das Verhältnis der Komponenten B und C in der durch den Punkt M bezeichneten Mischung ebenso wie durch die Abstände dieses Punktes von den B und C gegenüberliegenden Dreiecksseiten auch durch die Lage des Fußpunktes a der Senkrechten Ma auf der die binäre Legierung aus B und C repräsentierenden Seite BC bestimmt. Denkt man sich den Punkt M auf der Geraden AM oder ihrer Verlängerung irgendwie verschoben, so bleibt das Verhältnis $Mb : Mc$ ungeändert; die Gerade AM ist somit der Ort aller Legierungen mit konstantem Mengenverhältnis zwischen B und C .

Errichtet man nun in sämtlichen Punkten der Dreiecksfläche Senkrechte auf derselben, deren Höhen den Schmelztemperaturen

der betreffenden Legierungen entsprechen, so bilden die Endpunkte dieser Senkrechten die Schmelzfläche des ternären Systems, analog der Schmelzkurve, welche als Ort der Schmelz- oder Erstarrungspunkte sämtlicher aus zwei Komponenten gebildeten Legierungen erhalten worden war. Die Schnitte dieser Fläche mit den Seitenflächen des auf der Basis ABC errichteten senkrechten dreiseitigen Prismas sind die Schmelzkurven der binären Systeme AB , BC und CA ; die Schnittpunkte mit den Kanten des Prismas repräsentieren die Schmelzpunkte der reinen Komponenten.

Gemäß der Verschiedenartigkeit der Schmelzkurven binärer Systeme, die zu je dreien aus einem ternären System gebildet werden können, läßt die Schmelzfläche des letzteren eine große Mannigfaltigkeit der Typen voraussehen; die Untersuchung hat sich bisher auf die vergleichsweise einfachen Typen beschränkt. Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn die Komponenten keine chemischen Verbindungen miteinander eingehen und im geschmolzenen Zustande in allen Verhältnissen, im kristallisierten Zustande gar nicht miteinander mischbar sind. Einen derartigen

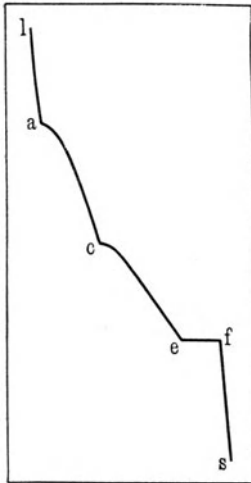


Fall bietet das von Charpy¹⁾ eingehend untersuchte System Blei-Zinn-Wismut. Für eine Anzahl von Legierungen dieser drei Metalle wurde die Temperatur der beginnenden Kristallisation bestimmt; in ein hölzernes Dreieck wurden in den betreffenden Punkten Drahtstifte eingeschlagen, deren Länge den zugehörigen Schmelztemperaturen entsprach, und durch Ausfüllen des Ganzen mit Gips bis zur Höhe der Drahtenden wurde ein Modell der Schmelzfläche oder Gleichgewichtsfläche zwischen Fest und Flüssig hergestellt, von dem Fig. 54 eine schematische Ansicht gibt. Man erkennt, daß die Gleichgewichtsfläche sich aus drei Gebieten zusammensetzt, welche die Seitenflächen des Prismas in den Schmelz-

¹⁾ Compt. rend. 126, 1569 et 1645 (1898); Contributions etc., p. 203 (1901).

kurven PbE_1Bi , PbE_2Sn und SnE_3Bi der binären Systeme $PbBi$, $PbSn$ und $SnBi$ schneidet. E_1 , E_2 und E_3 sind die eutektischen Punkte der binären Systeme; die von diesen Punkten ausgehenden Kurven E_1E , E_2E und E_3E , in denen je zwei Gebiete der Fläche zusammenstoßen, sind Kurven monovarianten Gleichgewichtes zwischen einer Schmelze und den beiden Kristallarten Pb und Bi bzw. Pb und Sn oder Sn und Bi , während E , der gemeinsame Punkt der drei Kurven und zugleich der tiefste Punkt der Fläche, das nonvariante Gleichgewicht zwischen einem ternären Eutektikum und der Schmelze von gleicher Zusammensetzung repräsentiert. Oberhalb der Fläche ist alles flüssig, unterhalb derselben ist alles kristallisiert. Eine Schmelze von beliebiger Zusammensetzung erkaltet zunächst längs der im zugehörigen Punkte M (Fig. 53) auf der Basis des Prismas errichteten Senkrechten, bis diese die Gleichgewichtsfäche kreuzt. Darauf beginnt die Ausscheidung einer Kristallart, z. B. von Bi , wenn die Senkrechte im Gebiet BiE_1EE_3 durch die Fläche hindurchtritt, und die Temperatur sinkt auf der Fläche längs einer Kurve konstanten Verhältnisses zwischen den beiden anderen Komponenten, bis eine der Kurven monovarianten Gleichgewichtes, im vorliegenden Falle E_1E oder E_3E , erreicht ist. Von nun an scheidet sich gleichzeitig mit der ersten Kristallart noch eine zweite, Pb bzw. Sn , aus, und die Temperatur sinkt längs der erwähnten Kurve bis zum eutektischen Punkte E , in dem der Rest der Schmelze einheitlich erstarrt. Fig. 55 gibt diesen Verlauf der Abkühlung einer ternären Schmelze wieder; la bezeichnet die Temperaturabnahme bis zum Beginn der Erstarrung, ac den Temperaturverlauf während der Ausscheidung einer Komponente, ce denjenigen während der Ausscheidung zweier Komponenten, ef den Haltepunkt während der Kristallisation des ternären Eutektikums und fs die Erkaltung des erstarrten Regulus. Die

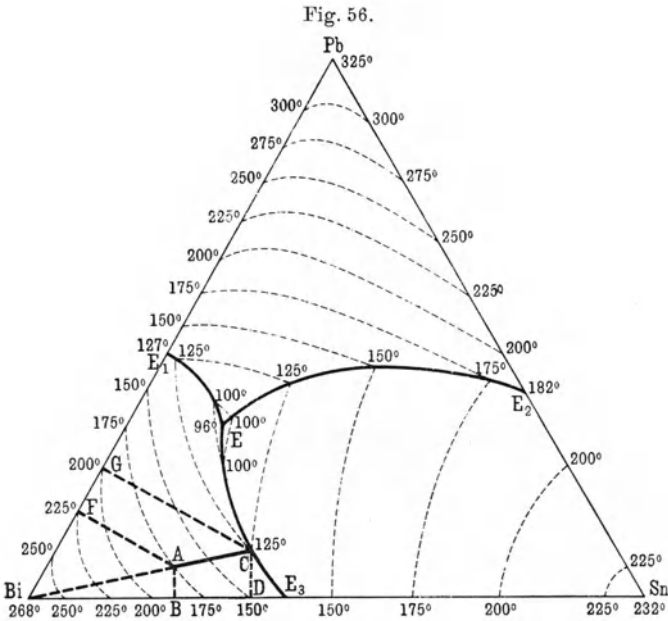
Fig. 55.



gleichzeitig mit der ersten Kristallart noch eine zweite, Pb bzw. Sn , aus, und die Temperatur sinkt längs der erwähnten Kurve bis zum eutektischen Punkte E , in dem der Rest der Schmelze einheitlich erstarrt. Fig. 55 gibt diesen Verlauf der Abkühlung einer ternären Schmelze wieder; la bezeichnet die Temperaturabnahme bis zum Beginn der Erstarrung, ac den Temperaturverlauf während der Ausscheidung einer Komponente, ce denjenigen während der Ausscheidung zweier Komponenten, ef den Haltepunkt während der Kristallisation des ternären Eutektikums und fs die Erkaltung des erstarrten Regulus. Die

eutektische Temperatur ist in dem betrachteten Falle 96° ; das Eutektikum besteht aus 32 Proz. Pb 15,5 Proz. Sn und 52,5 Proz. Bi; es ist das bekannte Rosesch Metallgemisch.

Die Verfolgung des Erstarrungsvorganges an der Hand eines räumlichen Modells bietet manche Unbequemlichkeit; man erhält aber eine ebene Darstellung, welche auf die einschlägigen Fragen gleichfalls genügende Auskunft gibt, wenn man in geeigneten Abständen horizontale Ebenen, von denen jede einer bestimmten



Temperatur entspricht, durch die Gleichgewichtsfläche legt und ihre Schnitlinien mit dieser letzteren, sowie auch die Kurven $E_1 E$, $E_2 E$ und $E_3 E$ auf die Konzentrationsebene projiziert. Auf solche Weise gibt das in Fig. 56 dargestellte Diagramm nach Charpy die Verhältnisse des Systems Pb-Sn-Bi wieder. Die ausgezogenen Kurven sind die Projektionen der mit den gleichen Buchstaben bezeichneten Raumkurven; die gestrichelten Linien sind die erwähnten Schnittkurven, von denen jede die Konzentrationen einer bestimmten Erstarrungstemperatur miteinander verbindet. Die

letzteren Kurven können deshalb auch als Isothermen bezeichnet werden; bei jeder von ihnen ist die betreffende Temperatur angegeben. Man ersieht aus diesem Diagramm, daß eine Legierung von der durch den Punkt A definierten Zusammensetzung, deren Wismutgehalt dem senkrechten Abstand des Punktes A von der Seite Pb-Sn, und deren Gehalt an Pb und Sn bzw. den Längen AB und AF entspricht, bei 175° zu erstarren beginnt. Zunächst scheidet sich reines Bi aus; und da sich hierdurch das Verhältnis zwischen Pb und Sn nicht ändert, so folgt die Erstarrung der Verlängerung AC der Geraden BiA . In C wird die Kurve monovarianten Gleichgewichtes E_3E erreicht; der Gehalt der Schmelze an Pb und Sn ist jetzt durch CD und CG ausgedrückt, die Temperatur ist auf 125° gesunken, und es scheidet sich nunmehr ein eutektisches Gemisch von Bi und Sn aus, die Zusammensetzung der noch übrigen Schmelze verschiebt sich längs CE , bis schließlich bei $96^{\circ}C$ die Zusammensetzung des ternären Eutektikums erreicht ist und dieses letztere einheitlich erstarrt.

Durch die mikroskopische Untersuchung werden nach Charpy die in dem räumlichen Modell sowie in dem Diagramm der Fig. 56 zusammengefaßten Aussagen der thermischen Analyse durchaus bestätigt. So zeigt z. B. ein polierter und mit Salzsäure geätzter Schliff der Legierung A große plattenförmige Kristalle von Wismut, das sich zwischen 175° und 125° primär ausgeschieden hatte, umgeben von dem zwischen 125° und 96° ausgeschiedenen innigen Gemisch von Wismut- und Zinnlamellen, die zusammen das binäre Eutektikum bilden. Die Zwischenräume des letzteren endlich sind von einer dunklen Masse ausgefüllt, welche bei stärkerer Vergrößerung helle Wismutkriställchen, dunkle von der Säure angeätzte Zinnblättchen und durch einen Überzug von Bleichlorid hell erscheinende Bleiteilchen erkennen läßt und sich somit als das ternäre Eutektikum charakterisiert.

Die gleichfalls von Charpy untersuchten ternären Legierungen von Antimon mit Kupfer-Zinn, Blei-Zinn, Kupfer-Blei und Zinn-Zink finden in der Technik als Lager- oder Antifrikationsmetalle Verwendung. Von einem Lagermetall verlangt man einen möglichst niedrigen Reibungskoeffizienten und zugleich die Fähigkeit, sich der Form der rotierenden Welle genau anzuschmiegen. Während aber die letztere Forderung durch ein homogenes weiches Material, z. B. Blei, am besten erfüllt

würde, so wäre mit einem solchen notwendig ein hoher Reibungskoeffizient verbunden, und es könnte dann leicht geschehen, daß einzelne Teilchen von dem Lager losgerissen werden, sich an der Welle festsetzen (anfressen) und schließlich durch die vermehrte Reibung die Temperatur eine gefahrdrohende Höhe erreicht. Ein hartes Lagermetall dagegen bietet zwar einen geringeren Reibungskoeffizienten, beschränkt aber, da Welle und Lager einander nicht mathematisch genau entsprechen können und das letztere sich den Unregelmäßigkeiten der ersteren nicht anzupassen vermag, die Berührung auf verhältnismäßig wenige Punkte, in denen somit die Wärmeentwicklung ebenfalls das zulässige Maß überschreiten kann. Am vorteilhaftesten ist daher ein Lagermetall, welches aus harten, von einer plastischen Grundmasse umgebenen Körnern besteht. Die Welle wird hauptsächlich von den letzteren getragen, die Reibung ist daher gering und die Gefahr des Anfressens sehr herabgemindert, während andererseits die plastische Grundmasse für eine genaue Anpassung des Lagers an die Welle und für eine gleichmäßige Verteilung des Druckes sorgt. Die hauptsächlich mit dem Mikroskop, in Verbindung mit Bestimmungen der Druckfestigkeit und Sprödigkeit durchgeführte Untersuchung ergab nun, daß im allgemeinen die weißen Lagermetalle diesen Bedingungen am besten entsprechen; dieselben bestehen aus harten Körnern einer binären Verbindung innerhalb einer weichen eutektischen Grundmasse. Dagegen zeigt das mikroskopische Gefüge der ternären Bronzen ein plastisches Strukturelement, das Kupfer, als primäre Ausscheidung umgeben von einem harten Eutektikum; die Plastizität des Ganzen ist daher eine geringere und die Tendenz zum Anfressen größer als bei den Legierungen der ersteren Art. Diese sind somit als Lagermetalle vorzuziehen; die mikroskopische Untersuchung ließ sogar die Konzentrationsgrenzen feststellen, innerhalb deren dieselben für den genannten Zweck am besten geeignet sind.

Der Fall einer unzersetzt schmelzenden Verbindung $A_m B_n$ zwischen zwei Komponenten eines ternären Systems stellt sich, da die Schmelzkurve des binären Systems AB in diesem Falle ein Maximum bei der Konzentration $A_m B_n$ aufweist, in einem der Fig. 54 analogen Raummodell durch eine von der Temperaturordinate der Verbindung zum Schmelzpunkt der dritten Komponente C führende Maximal- oder Rückenlinie dar. Diese Rücken-

linie zerlegt die Fläche der beginnenden Erstarrung in zwei Teile, von denen einer dem System $A_m B_n-A-C$, der andere dem System $A_m B_n-B-C$ angehört. Jeder dieser Teile besteht aus drei Feldern, innerhalb deren je eine der Komponenten primär ausgeschieden wird und die in drei Linien monovarianten und einem Punkte nonvarianten Gleichgewichts zusammenstoßen; längs der Rückenlinie gehen die den beiden Systemen angehörigen Felder der primären Ausscheidung von $A_m B_n$ und ebenso diejenigen der primären Ausscheidung von C kontinuierlich ineinander über, und die gesamte Erstarrungsfläche setzt sich daher eigentlich nur aus vier Feldern zusammen. Durch Projektion auf das Konzentrationsdreieck erhält man das Diagramm Fig. 57, das nach dem Gesagten kaum einer weiteren Erläuterung bedarf. Die Punkte

Fig. 57.

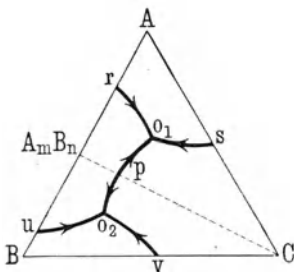
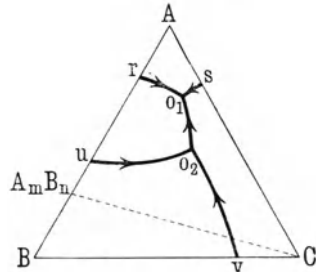


Fig. 58.



$rsuv$ entsprechen den eutektischen Punkten der binären Systeme, o_1 und o_2 den beiden ternären Eutekticis; die Pfeile auf den Kurven des monovarianten Gleichgewichts geben die Richtung sinkender Temperatur an; der Schnittpunkt p der Rückenlinie $A_m B_n-C$ mit der Kurve des monovarianten Gleichgewichts $o_1 o_2$ ist ein Maximalpunkt der Temperatur.

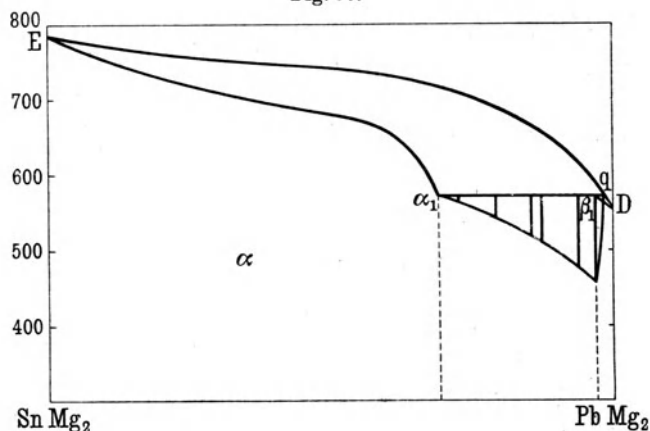
Auch wenn die Verbindung $A_m B_n$ sowohl im binären System AB wie im ternären nur unter Zersetzung schmelzbar ist, besteht die Erstarrungsfläche aus vier Feldern. Jedoch ist in diesem Falle, da im binären System AB kein Maximum auftritt, auf der Erstarrungsfläche keine Rückenlinie vorhanden, und die Verbindungslinie $C-A_m B_n$ trifft mit der Verbindungslinie der beiden Punkte des nonvarianten Gleichgewichts nicht zusammen. Fig. 58 repräsentiert nach v. Vegesack ¹⁾ für diesen Fall die Projektion

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 367 (1907).

der Raumkurven auf das Konzentrationsdreieck. Man erkennt, daß o_1 ein eigentlicher eutektischer Punkt ist, nicht aber o_2 , von dem die Temperatur nach u und v hin steigt, nach o_1 hin dagegen fällt und in dem sich die dort vorhandene Schmelze mit den im Gebiet $Bu o_2 v$ ausgeschiedenen B -Kristallen unter Bildung von $A_m B_n$ und gleichzeitiger Ausscheidung von C -Kristallen umsetzt.

Ternäre Legierungen, in denen binäre Mischkristalle oder zwei binäre Verbindungen $A_m B_n$ und $A_p C_q$ vorkommen, sind von Sahmen und v. Vegesack ¹⁾, Jänecke ²⁾ und v. Vegesack ³⁾ theoretisch behandelt worden. Der letztere ³⁾ hat ferner das

Fig. 59.



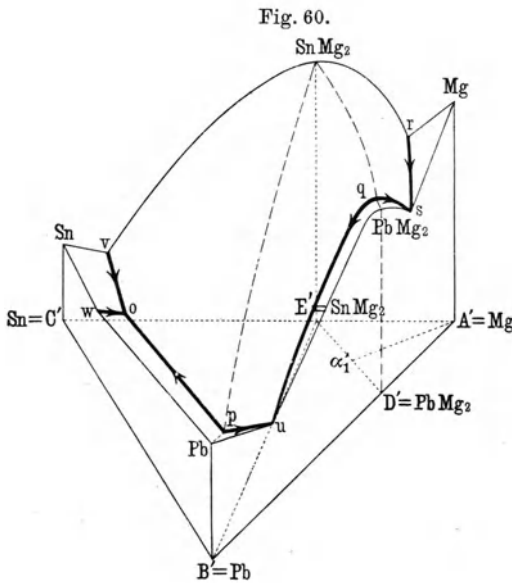
System Blei-Magnesium-Zinn, das zwei binäre Verbindungen, $PbMg_2$ und $SnMg_2$, enthält, experimentell untersucht. Zwischen den beiden Verbindungen besteht beschränkter Isomorphismus. Dieselben bilden also zusammen ein binäres System vom Typus IV nach Roozeboom. Das Erstarrungsbild dieses Systems ist in Fig. 59 wiedergegeben. Bei 570° findet zwischen den Mischkristallen α_1 , deren Zusammensetzung etwa 22 Gewichtsproz. Mg, 21 Proz. Sn und 57 Proz. Pb entspricht, und der Schmelze q (Zusammensetzung etwa 19,3 Proz. Mg, 1,2 Proz. Sn und 79,5 Proz. Pb) eine Umlagerung unter Bildung von β_1 -Kristallen statt, deren

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 257 (1907).

²⁾ Ebend. 59, 697 (1907).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 367 (1907).

Zusammensetzung von derjenigen der Schmelze nur wenig abweicht. Von dem Raumdiagramm des ternären Systems gibt Fig. 60 eine perspektivische Darstellung, in der die wichtigsten Flächen und Linien leicht zu erkennen sind. Auf der Fläche $Mg-rs$ kristallisiert primär reines Mg , auf der Fläche $v-SnMg_2-rsqupov$ kristallisieren die $SnMg_2$ -reichen α -Mischkristalle, auf $uqsu$ die $PbMg_2$ -reichen β -Mischkristalle von $SnMg_2$ und $PbMg_2$; reines Pb kristallisiert auf der Fläche $Pb-upow$ und reines Sn auf $Sn-vow$. Auf den Grenzkurven dieser Flächen kristallisieren gleich-



zeitig die beiden Kristallarten, die den in der betreffenden Kurve zusammenstoßenden Flächen angehören. Die Kurve opu weist in p ein Temperaturmaximum auf; mit einer Schmelze von der durch diesen Punkt bestimmten Zusammensetzung befinden sich ein α -Kristall und Pb in nonvariantem Gleichgewicht.

Auf der Kurve $sq u$ reagieren die primär ausgeschiedenen α -Kristalle mit der Schmelze unter Bildung von β -Kristallen. q ist wieder ein Temperaturmaximum; mit einer Schmelze von der Zusammensetzung dieses Punktes befinden sich die Mischkristalle α_1 und β_1 (vgl. Fig. 59) in nonvariantem Gleichgewicht.

Im Punkte s schneiden sich die drei Flächen der primären Ausscheidung von Mg , α - und β -Kristallen. Dieser Punkt fällt mit dem eutektischen Punkte des binären Systems $PbMg_2-Mg$ so gut wie zusammen, und die Grenzkurve der Flächen der primären Ausscheidung von Mg und von β -Kristallen kommt daher

in Fortfall. Im Punkte o stoßen die drei Flächen der primären Kristallisation von Sn, Pb und α -Kristallen zusammen; dieser Punkt des nonvarianten Gleichgewichts ist ein Minimumpunkt der Temperatur, und die Ausscheidung der genannten Kristallarten aus der Schmelze o geht daher bei konstanter Temperatur vor sich. Im Punkte u schneiden sich die drei Flächen der primären Ausscheidung von α - und β -Kristallen und von Pb; da in diesen Punkt die Kurve qu mündet, auf der aus Kristallen der α -Reihe und Schmelzen qu Kristalle der β -Reihe gebildet werden, so vollzieht sich auch im Punkte u zwischen den α -Kristallen und der Schmelze u eine Umlagerung unter Bildung von β -Kristallen und gleichzeitiger Ausscheidung von Pb. Demnach dürfte der Punkt u kein Temperaturminimum darstellen, und von ihm aus müßte eine Gleichgewichtskurve zum eutektischen Punkte des binären Systems Pb-PbMg₂ hinablaufen; doch liegt dieser eutektische Punkt dem Punkte u so nahe, daß auch hier die Grenzkurve, auf der Pb und β -Kristalle gleichzeitig zur Ausscheidung gelangen, praktisch wegfällt.

Die mikroskopische Untersuchung der erstarrten Legierungen hat die aus dem Raumdigramm gezogenen Schlußfolgerungen durchaus bestätigt.

Endlich sei auf die Untersuchungen von Friedrich und Leroux¹⁾ über das ternäre System Kupfer-Silber-Blei und von Tafel²⁾ über das System Zink-Kupfer-Nickel verwiesen.

VI. Die gewerblich wichtigsten Legierungen.

§ 1. Eisen und Kohlenstoff³⁾. Unter den für Gewerbe und Industrie wichtigen Legierungen stehen die kohlenstoffhaltigen

¹⁾ Metallurgie 4, 293 (1907).

²⁾ Ebend. 5, 343, 375, 413 (1908).

³⁾ Vgl. u. a.: Martens, Zeitschr. des Vereins deutsch. Ing. 1878 und 1881; Stahl und Eisen, Sept. 1882, April 1887, Mai 1889, Mai und Juli 1892, Sept. 1894, Juni und Okt. 1895; Osmond et Werth, Théorie cellulaire des propriétés de l'acier, Annales des mines 1885; Roberts-Austen, Fifth Report to the Alloys Research Committee 1899; Osmond, Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone; Contribution à l'étude des alliages 1901; Le Chatelier, Revue générale

Eisenprodukte (die gemäß unserer Einleitung ungeachtet der nicht-metallischen Natur des Kohlenstoffs als wirkliche Legierungen dieses letzteren mit dem Eisen zu betrachten sind) weitaus oben-an. Aber auch abgesehen von ihrer ungeheuren Bedeutung für die gesamte Kultur erfordern die genannten und ebenso die übrigen in diesem Kapitel zu besprechenden Legierungen eine gesonderte Behandlung schon wegen ihrer komplizierten Struktur, die trotz zahlreicher Untersuchungen bis jetzt keine vollständige theoretische Klarstellung erfahren hat. Ferner haben wir es hier, im Gegensatz zu den in den vorhergegangenen Kapiteln erwähnten Legierungen, die zumeist nur in kleinen Mengen dargestellt wurden, mit Massenerzeugnissen zu tun, bei denen die Erstarrung und Abkühlung sich unter ganz anderen Bedingungen wie im Laboratorium vollzieht. Durch geeignete Regulierung dieser Bedingungen werden Zustände, die dem Gleichgewicht bei hohen Temperaturen entsprechen, in das Gebiet der gewöhnlichen Temperaturen übertragen; ja man kann sagen, daß auf der Realisierung solcher Zustände, die zwar streng genommen nicht stabil, dennoch aber unbegrenzt lange existenzfähig sind, die praktisch wichtigen Eigenschaften der fraglichen Legierungen zum großen Teile beruhen.

Das Gesagte gilt vor allem von dem System Eisen-Kohlenstoff, um dessen experimentelle Durchforschung sich in erster Linie Sorby und Martens, Osmond und Roberts-Austen und um dessen theoretische Deutung sich außer den Genannten namentlich Le Chatelier und Roozeboom verdient gemacht haben. Die Verschiedenheit der Eigenschaften der technischen Eisensorten ist hauptsächlich durch deren Gehalt an Kohlenstoff bedingt: Eisen-Kohlenstofflegierungen mit weniger als 0,6 Proz. Kohlenstoff werden als Schmiede-, Schweiß- oder Flußeisen, solche mit 0,6 bis 2,3 Proz. Kohlenstoff als Stahl, mit 2,3 bis 4 Proz. als weißes, mit 4 bis 6 Proz., namentlich wenn daneben noch ein gewisser Silicium-

des Sciences 1897 und 1899; Bulletin de la Société d'Encouragement 1900; Revue de Métallurgie 1904 und 1905; Roozeboom, Eisen und Stahl vom Standpunkt der Phasenlehre, Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 1900; Derselbe, Über die Anwendung der Phasenlehre auf die Gemische von Eisen und Kohlenstoff, Zeitschr. f. Elektrochem. 1904; Heyn, Labile und metastabile Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstofflegierungen, Ebend. 1904; Benedicks, Recherches physiques et physico-chimiques sur les aciers au carbone, Upsala 1904 usw.

gehalt vorhanden ist, als graues Roheisen, endlich solche mit 4 Proz. Kohlenstoff und darüber und einem größeren oder geringeren Gehalt an Mangan als Spiegeleisen bezeichnet. Das Zustandsdiagramm dieser Legierungen bietet besonders komplizierte Verhältnisse dar, weil der eine Bestandteil des Systems, das Eisen, mehrerer Modifikationen fähig ist und außerdem mit dem Kohlenstoff eine chemische Verbindung eingeht, die mit dem Eisen Mischkristalle bildet und ihrerseits als Strukturelement der erstarrten Legierungen in verschiedenen Formen auftritt.

Von dem reinen Eisen sind mit Sicherheit drei allotrope Modifikationen bekannt, deren Vorhandensein sich dadurch zu erkennen gibt, daß die Abkühlungskurve einer reinen Eisenschmelze außer dem durch die Erstarrung bedingten Haltepunkt bei 1510° noch zwei weitere Haltepunkte (von Osmond als Ar_3 und Ar_2 bezeichnet) oder genauer gesagt noch einen Haltepunkt und eine Periode verzögerter Abkühlung aufweist, wovon nach Osmond der erstere bei 855° , das Maximum der letzteren zwischen 740 und 720° auftritt, während andere Beobachter 890 und 770° als die betreffenden Umwandlungstemperaturen angeben. Die oberhalb Ar_3 stabile Form wird als Gamma-(γ -)Eisen bezeichnet; sie wandelt sich bei der Temperatur Ar_3 in Beta-(β -)Eisen um, das seinerseits bei der Temperatur Ar_2 in Alpha-(α -)Eisen übergeht. (Zwei andere Umwandlungen bei 1300° und 600° können noch nicht als endgültig festgestellt gelten.) Von den drei genannten Modifikationen ist nur das α -Eisen magnetisch. Alle drei kristallisieren im regulären System, aber nur β - und α -Eisen bilden Mischkristalle miteinander. Demgemäß vollzieht sich auch die Umwandlung von β - in α -Eisen nicht genau bei konstanter Temperatur, sondern während eines Temperaturintervalls, wogegen der Übergang der weder mit β - noch mit α -Eisen isomorphen γ - in die β -Modifikation plötzlich stattfindet. Analoges gilt von der Änderung der magnetischen Eigenschaften, die ebenfalls nicht plötzlich bei einer bestimmten Temperatur, sondern allmählich verschwinden. Unterschiede zwischen den drei Modifikationen des Eisens zeigen sich ferner in der elektrischen Leitfähigkeit, in der spezifischen Wärme und im Verhalten gegen Kohlenstoff; γ -Eisen, nach Benedicks auch β -Eisen, nicht aber das α -Eisen vermag eine gewisse Menge Kohlenstoff in fester Lösung aufzunehmen.

Ein Kohlenstoffgehalt des Eisens hat nun zur Folge, daß die Umwandlungstemperaturen sinken und daß auch die Umwandlung des γ -Eisens in β -Eisen nicht mehr bei konstanter Temperatur, sondern innerhalb eines Temperaturintervalls vor sich geht; zu den beiden Minimis der Abkühlungsgeschwindigkeit bei den Temperaturen Ar_3 und Ar_2 tritt aber dann noch ein weiterer Haltepunkt oder ein drittes Minimum bei einer Temperatur Ar_1 . So fand Osmond bei einem weichen Stahl (Kohlenstoffgehalt 0,14 Proz.) die Temperaturen Ar_3 und Ar_2 bei 835 und 725° , Ar_1 bei 650° ; bei einem halbharten Stahl (0,45 Proz. C) hatten sich Ar_3 und Ar_2 zu einem Minimum der Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 695 und 685° verschmolzen, Ar_1 lag wieder bei 650° ; bei einem harten Stahl (1,24 Proz. C) endlich fielen die drei Temperaturen bei etwa 675° zusammen. Sehen wir von der Umwandlung bei Ar_1 , von der weiterhin noch die Rede sein wird, vorläufig ab, so zeigt sich demnach, daß mit wachsendem Kohlenstoffgehalt die Ausscheidung des β -Eisens (das jedenfalls kohlenstoffärmer sein wird als das γ -Eisen) bei immer tieferer Temperatur stattfindet, bis schließlich die Umwandlungstemperatur von β - in α -Eisen erreicht ist und überhaupt kein β -Eisen mehr gebildet wird, sondern das ursprünglich vorhandene oder nach der Ausscheidung des β -Eisens als Schmelze zurückgebliebene) kohlenstoffreichere γ -Eisen sich direkt in die α -Form umwandelt.

Das α -Eisen führt als Strukturelement der erstarrten Legierungen den Namen Ferrit. Der Ferrit vermag nicht unbedeutliche Mengen von anderen, in den technischen Eisensorten vorhandenen Elementen, wie Si, P und Mn, in fester Lösung aufzunehmen; er bildet den Hauptbestandteil der kohlenstoffarmen Eisensorten und ist beim Polieren und Ätzen derselben an seinem körnigen Gefüge zu erkennen. Die einzelnen Körner sind durch unregelmäßige Vielecke begrenzt, welche auf eine polyedrische Struktur hinweisen; doch hat man es nicht mit wirklichen Kristallen zu tun, sondern die Entstehung der Polyeder ist darauf zurückzuführen, daß jedes Korn in seinem an und für sich unbegrenzten Wachstum durch das Zusammenstoßen mit benachbarten Körnern eingeschränkt wird.

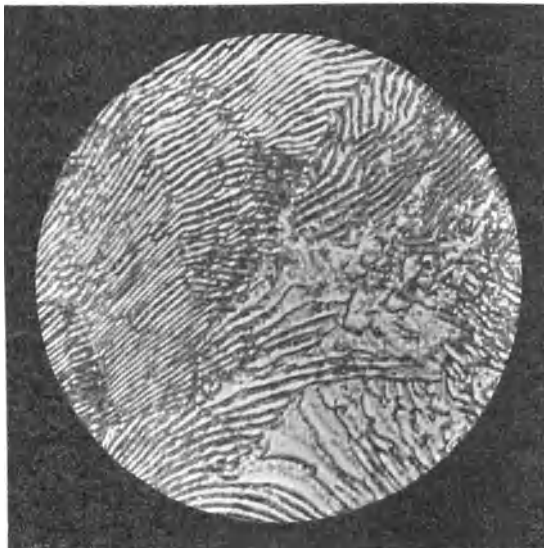
Eine chemische Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff wurde zuerst von Abel und Deering beim Auflösen langsam abgekühlter Stahlsorten in Säuren als Rückstand erhalten und seitdem von

verschiedenen Forschern auch aus anderen Eisensorten isoliert. Die Formel der Verbindung ist Fe_3C ; doch soll nach Campbell und Kennedy, sowie nach Benedicks auch ein Carbide Fe_2C existieren und der wechselnde Kohlenstoffgehalt des beim Auflösen in Säuren verbleibenden Rückstandes von der verschiedenen Menge der beiden Carbide herrühren. Das Eisencarbid führt als Strukturelement den Namen Zementit; der in demselben enthaltene Kohlenstoff wird als Zementierungskohle, Anlaßkohle usw. bezeichnet. Der Zementit ist stets an seiner Härte kenntlich, die nach Müller Nr. 6 der Mohsschen Skala beträgt, also diejenige einer gehärteten Stahlnadel übertrifft. Da er auch von Säuren weniger angegriffen wird als das reine Eisen, so tritt er beim Polieren und Ätzen der verschiedenen Eisensorten im Relief und farblos glänzend hervor; nur Natriumpikrat färbt ihn braun bis braunschwarz, während es die übrigen Strukturbestandteile unangegriffen läßt. Man findet den Zementit als Strukturbestandteil eines Eutektikums α -Ferrit-Zementit, sowie ferner bei Stahlsorten mit mehr als 0,95 Proz. C (hypereutektischer Stahl) als unabhängigen Zementit eingebettet in die Grundmasse des Eutektikums, während bei weniger als 0,95 Proz. C (hypo-eutektischer Stahl) neben dem Eutektikum Ferrit als besonderes Strukturelement erscheint. In den sogenannten Zementstählen z. B. tritt, wenn das Zementierungsverfahren weit genug getrieben wurde, der unabhängige Zementit in Gestalt langer feiner Kristallnadeln auf. Ein eutektischer Stahl endlich mit 0,95 Proz. Kohlenstoff besteht vollständig aus dem Eutektikum Ferrit-Zementit. War die Abkühlung langsam genug vor sich gegangen, so bietet das Eutektikum, mag es nun die Gesamtmasse des Stahles bilden oder nicht, dem unbewaffneten Auge ein durch das bekannte lamellare Gefüge der eutektischen Konglomerate bedingtes perlmutterglänzendes Aussehen und wurde deshalb von Sorby als perlmutterartiger Bestandteil, später als Perlit bezeichnet. So zeigt Fig. 61 nach Goerens in 750facher Vergrößerung den Schliff eines eutektischen Stahls, in dem das lamellare Gefüge des Perlits deutlich hervortritt.

Von den gewöhnlich mit dem Namen eines Eutektikums belegten Konglomeraten, mit deren Entstehung die Kristallisation einer Schmelze ihren Abschluß findet, unterscheidet sich der Perlit insofern, als seine Bildung auf einer Umwandlung innerhalb einer schon erstarrten Masse beruht. Diese Umwandlung geht bei der

von Osmond mit Ar_1 bezeichneten Temperatur (genauer gesagt innerhalb eines sogenannten kritischen Temperaturintervalls) vor sich und ist von einer starken Wärmeentwicklung begleitet, die sich in einem zeitweiligen Stillstand sowohl der Temperaturabnahme wie auch der Zusammenziehung der erkaltenden Masse kundgibt. Mitunter können Abkühlung und Zusammenziehung sogar durch stärkeres Erglühen und eine Wiederausdehnung des Metalls unterbrochen werden; diese Erscheinung hat dem Vorgang den Namen

Fig. 61.



Rekaleszenz verschafft. Schon bevor dieselbe bekannt war, hatten Gore und Barrett beim Erhitzen des Stahls eine Verzögerung der Temperatur- und Volumenzunahme oder sogar eine vorübergehende Schwächung des Glühens beobachtet — offenbar handelt es sich hier, wenngleich die Erscheinung weniger ausgeprägt und auch nicht bei der gleichen Temperatur auftritt wie die Rekaleszenz, doch einfach um eine Umkehrung des der letzteren zugrunde liegenden Vorganges.

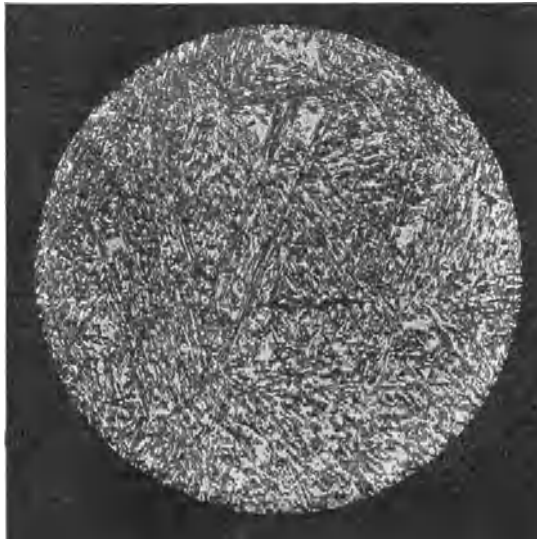
Dieser hat folgende Ursache. Beim Erhitzen eines Konglomerats von α -Ferrit und Zementit auf die Rekaleszenztemperatur

zerfällt der Zementit in Eisen und freien Kohlenstoff, während gleichzeitig ein Teil des α -Eisens in die β - oder direkt in die γ -Form übergeht. Da diese letztere eine gewisse Menge Kohlenstoff zu lösen vermag, so bildet der durch den Zerfall des Zementits freigewordene Kohlenstoff ohne weiteres mit dem γ -Eisen eine feste Lösung. Der ganze Vorgang ist von Wärmeabsorption begleitet. Umgekehrt wandelt sich bei der Abkühlung eines Stahls, der eine feste Lösung von Kohlenstoff in γ -Eisen enthält, das letztere zunächst in β - und dann in α -Eisen oder auch unmittelbar in α -Eisen um, und da dieses kein Lösungsvermögen für Kohlenstoff besitzt, so wird derselbe dabei ausgeschieden; er verbleibt aber nicht in freier Form, sondern tritt mit dem Eisen in chemische Verbindung. Es entsteht also Zementit, und es wird eine Wärmemenge frei, die der bei dem entgegengesetzten Vorgange absorbierten genau entspricht.

Wird lamellarer Perlit längere Zeit hindurch auf etwa 700° erhitzt, oder wird für besonders langsame Abkühlung des Metalls gesorgt, so vereinigen sich die Ferritbestandteile des Eutektikums miteinander und bewirken eine weitergehende Trennung der Zementitbestandteile, die nun als unabhängige Globuliten innerhalb einer Grundmasse erscheinen. Man spricht dann von körnigem Perlit. Umgekehrt nimmt, wenn die Abkühlung rascher erfolgt, der Perlit ein immer feineres Gefüge an, bis seine Bestandteile schließlich auch bei starker Vergrößerung unter dem Mikroskop nicht mehr räumlich getrennt wahrzunehmen sind. Vom Ferrit und Zementit unterscheidet sich dieses mit dem Namen Sorbit belegte Strukturelement dadurch, daß es durch Jodtinktur gefärbt wird; von anderen, noch weiter zu erwähnenden Gefügebestandteilen, welche die gleiche Eigenschaft besitzen, unterscheidet sich der Sorbit durch die größere Schnelligkeit, mit der er die besagte Färbung annimmt. Nach Osmond hätte man sich den Sorbit als eine Art Zwischenstufe zwischen der festen Lösung von Kohlenstoff in Eisen und dem durch Umwandlung derselben entstehenden eutektischen Konglomerat vorzustellen; derselbe würde einen Zustand unvollständigen chemischen und unvollständigen strukturellen Gleichgewichtes repräsentieren, während im lamellaren Perlit die chemische, im körnigen Perlit auch die strukturelle Trennung vollständig erreicht ist.

Schreckt man eine Stahlprobe, während sie das kritische Temperaturintervall (s. oben) durchläuft, in kaltem Wasser, oder auch von einer höheren Temperatur aus in einer weniger energisch wirkenden Flüssigkeit, etwa in einem Ölbad, ab, so tritt als neues Strukturelement der Troostit auf, der unter dem Mikroskop in Gestalt von harten, durch Pikrinsäure oder Jodtinktur eine braune bis blaugraue Färbung annehmenden Knoten erscheint. Nach Benedicks ist der Troostit eine kolloidale Lösung von Zementit

Fig. 62.



in Eisen. Man hat sich also zu denken, daß im Moment des Abschreckens die Ausscheidung des Zementits bereits begonnen hat, daß derselbe sich aber noch in einem Zustand äußerst feiner Verteilung befindet. Dieser wird dann durch das Abschrecken auch für niedrigere Temperaturen festgehalten.

Wird dagegen eine Eisen- oder Stahlprobe mit nicht mehr als 2 Proz. Kohlenstoffgehalt bei einer oberhalb A_{r_1} gelegenen Temperatur in Eiswasser abgeschreckt, so gelingt es, die Umwandlung bei A_{r_1} zu unterdrücken und die feste Lösung von Kohlenstoff (oder Eisencarbid) in γ -Eisen, welche oberhalb A_{r_1} den Gleich-

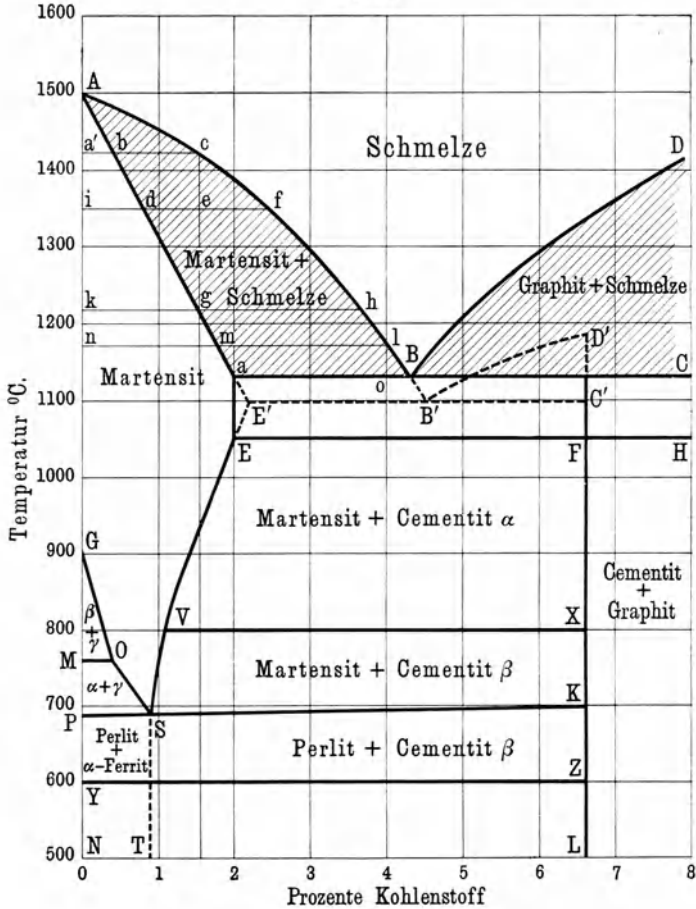
gewichtszustand repräsentiert, in das Gebiet der gewöhnlichen Temperaturen zu übertragen. Man erhält dann anstatt eines Konglomerats aus Ferrit und Zementit einheitliche Elemente, deren Gefüge durch Ätzen mit alkoholischer Salzsäurelösung bloßgelegt wird und sich bei starker Vergrößerung, wie Fig. 62 (nach Goerens) zeigt, als ein System von Nadeln, die parallel den Seiten gleichseitiger Dreiecke verlaufen, zu erkennen gibt. Dieses Strukturelement, das sich z. B. in abgeschreckten Werkzeugstählen vorfindet, heißt Martensit. Dasselbe hat keine bestimmte Zusammensetzung, sondern umfaßt die ganze Reihe der festen Lösungen von 0 bis etwa 2 Proz. Kohlenstoff in Eisen, und dementsprechend sind auch seine Eigenschaften, z. B. seine Härte, veränderlich; die gesättigte Lösung wird mitunter als ein besonderes Strukturelement aufgefaßt und mit dem Namen Hardenit bezeichnet. Wird endlich ein Stahl mit 1,1 Proz. C bei hoher Temperatur (über 1000°) in Eiswasser oder einer noch kälteren Flüssigkeit abgeschreckt, so erscheint neben dem Martensit als neuer Bestandteil der Austenit, der sich von jenem durch seine etwas geringere Härte und die Verschiedenheit der Färbung in den üblichen Ätzmitteln, namentlich aber durch das fast vollständige Fehlen einer sichtbaren Struktur unterscheidet.

Als selbständiges Strukturelement des Systems Eisen-Kohlenstoff ist ferner die freie Kohle zu erwähnen. Aus Schmelzen mit mehr als 1,8 Proz. Kohlenstoff scheidet sich ein großer Teil des letzteren, falls die Erstarrung (bei 1130°) sehr langsam vor sich geht, in Gestalt dünner Blättchen als Graphit aus, und das fertige Material heißt dann graues Roheisen, während bei rascher Abkühlung der gesamte Kohlenstoff in gebundener Form erscheint und weißes Roheisen erhalten wird; Zwischenstufen, in denen ein Teil des Kohlenstoffs als Graphit abgeschieden ist, werden als halbiertes Roheisen bezeichnet. Wird weißes Roheisen, das aus Perlit und überschüssigem Zementit besteht, nachträglich noch längere Zeit auf etwa 1000° erhitzt, so zerfällt der Zementit unter Bildung von Temperkohle, und das vorher harte und spröde Material wird weich und schmiedbar: es ist der sogenannte Temperguß oder schmiedbare Guß.

Die im vorstehenden beschriebenen Strukturelemente wurden größtenteils mit Hilfe der mikroskopischen Analyse aufgefunden,

und auch die Praxis benutzt zu ihrer Identifizierung in erster Linie dieses Verfahren. Es liegt aber nahe, dieselben nunmehr als Phasen oder Zustände des Systems Eisen-Kohlenstoff einheit-

Fig. 63.



lich zusammenzufassen und ihre Existenzgebiete im Sinne der Phasenlehre gegeneinander abzugrenzen. Versuche in dieser Richtung wurden in der Tat mehrfach, u. a. von Osmond und Roberts-Austen, unternommen; am konsequentesten hat

Roozeboom ¹⁾ das angedeutete Verfahren durchgeführt. Fig. 63 gibt das von Roozeboom entworfene Diagramm mit einigen Abänderungen wieder, die dadurch bedingt sind, daß die von Roozeboom benutzten Zahlen nach den genaueren Temperaturbestimmungen von Carpenter u. Keeling ²⁾ korrigiert wurden ³⁾. Man erkennt aus denselben, daß Schmelzen mit 0 bis 4,3 Proz. Kohlenstoff (Konzentration der Schmelze *B*) längs *AB* zu erstarren beginnen unter Ausscheidung von Mischkristallen Eisen-Kohlenstoff, deren Konzentration beim Beginn der Erstarrung durch den auf gleicher Ordinate mit dem betreffenden Punkt der *AB*-Kurve gelegenen Punkt der *Aa*-Kurve gegeben ist und sich im Verlaufe der Erstarrung in bekannter Weise längs *Aa* verschiebt. Schmelzen mit nicht mehr als 2 Proz. Kohlenstoff (Konzentration des Punktes *a*) erstarren daher, falls die Erstarrung so langsam vor sich geht, daß die Kristalle sich jederzeit mit der Schmelze ins Gleichgewicht setzen können, schließlich zu einheitlichen Mischkristallen von der Zusammensetzung der Schmelze. Diese Mischkristalle werden als Martensit, bei der Schmelze mit 2 Proz. C auch als Hardenit bezeichnet. Von Schmelzen mit 2 bis 4,3 Proz. C bleibt nach der Ausscheidung der Mischkristalle noch ein flüssiger Anteil von der Zusammensetzung *B* übrig, der durch weiteren Wärmeverlust bei der Temperatur der Horizontalen *aBC* zu einem Eutektikum Martensit-Graphit erstarrt. Solche Schmelzen müssen daher nach beendeter Erstarrung eine von *a* bis *B* abnehmende Menge von überschüssigem Martensit innerhalb einer zunehmenden Grundmasse des Eutektikums aufweisen, während die Schmelze *B* nur Eutektikum liefert. Hypereutektische Schmelzen, das heißt Schmelzen mit mehr als 4,3 Proz. C, scheiden zuerst längs *DB* Graphit aus, der, wenn seine Menge einen sehr geringen Betrag überschreitet, als Garschaum an die Oberfläche steigt, und erstarren dann in *B* zu demselben Eutektikum wie die anderen.

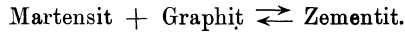
In den erstarrten Metallmassen finden nun noch weitere Veränderungen statt. Während der Kohlenstoffgehalt der gesättigten

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 437 (1900); Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, S. 489.

²⁾ Journal of the Iron and Steel Institute, May 1904.

³⁾ Vgl. darüber Goerens, Einführung in die Metallographie, S. 149.

Mischkristalle längs aE von 2 auf 1,8 Proz. sinkt, erfolgt bei etwa 1050° auf der Horizontalen EFH eine Umlagerung im Sinne der Gleichung



Da der Zementit einen Kohlenstoffgehalt von 6,6 Proz. repräsentiert, so wird das Feld unterhalb EFH durch die bei dieser Konzentration errichtete Ordinate FL in zwei Gebiete zerlegt, von denen der eine einem Überschuß von Martensit, der andere einem Überschuß von Graphit neben dem Zementit entspricht. Die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen beschränken sich fast alle auf Zusammensetzungen des ersteren Gebietes.

Ferner scheidet der Martensit mit weniger als 0,95 Proz. C-Gehalt vom Punkte G (910° , Umwandlungspunkt des γ -Eisens in β -Eisen) längs GO β -Eisen ab, während gleichzeitig sein Kohlenstoffgehalt zunimmt; auf der Horizontalen MO erfolgt die Umwandlung des β -Eisens in α -Eisen und dann längs OS weitere Abscheidung von α -Eisen, bis der Kohlenstoffgehalt des Martensits in S auf 0,95 Proz. gestiegen ist. Dabei ist vorausgesetzt, daß weder β - noch α -Eisen Kohlenstoff zu lösen imstande sind. Sollte diese Voraussetzung nicht zutreffen, so würde das Diagramm in der Weise abzuändern sein, daß an Stelle des reinen β - oder α -Eisens die entsprechenden festen Lösungen treten.

Andererseits scheidet der Martensit von der Zusammensetzung E (Fig. 63), da das Lösungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff mit sinkender Temperatur abnimmt, längs ES weiter Zementit ab, während sich sein Kohlenstoffgehalt verringert, bis er in S auf 0,95 Proz. gesunken ist. (Eine im Gebiet $SEFK$ von Carpenter und Keeling beobachtete Wärmeentwicklung bei 800° würde auf eine längs der Horizontalen VX sich vollziehende Umwandlung einer oberhalb 800° beständigen, von Roozeboom als α -Zementit bezeichneten Form des Eisencarbid in eine unterhalb dieser Temperatur beständige β -Form hindeuten; doch ist diese Umwandlung bzw. die Existenz zweier verschiedener Formen des Zementits noch nicht als endgültig erwiesen zu betrachten.) Bei etwa 690° endlich, auf der Linie PSK , findet die schon früher erwähnte Umwandlung des längs OS oder ES aus-
geschiedenen Martensits von der Zusammensetzung S in das eutektische Konglomerat Ferrit + Zementit statt. Die Legie-

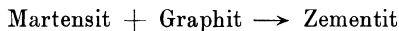
rungen mit weniger als 0,95 Proz. Kohlenstoff enthalten neben dem Eutektikum noch überschüssigen Ferrit, diejenigen mit mehr als 0,95 Proz. C dagegen überschüssigen Zementit. Eine weitere Wärmeabgabe bei 600° würde nach Roozeboom dem Eisen zuschreiben sein.

Die geschilderte Abgrenzung der verschiedenen Gebiete gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Abkühlung unter Bedingungen vor sich geht, die in jedem Augenblick die Herstellung des stabilen Gleichgewichtszustandes gewährleisten. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so tritt Unterkühlung ein, das heißt der bei einer höheren Temperatur stabile Zustand erhält sich mehr oder minder unverändert auch bei gewöhnlicher Temperatur. Am vollkommensten ist die Unterkühlung bekanntlich bei den Gläsern, deren technisch wertvolle Eigenschaften gerade hierauf beruhen, während das als Entglasung bezeichnete Kristallisieren nichts weiter ist als der Übergang aus einem unstabilen in den stabilen Gleichgewichtszustand. Eine gewisse Neigung zur Unterkühlung ist nun auch bei den Eisen-Kohlenstoffschmelzen vorhanden; sie wird zwar durch das in den technischen Eisensorten häufig vorhandene Silicium herabgesetzt, durch gewisse andere Elemente, wie z. B. Mangan, dagegen verstärkt. Kommt sie zur Geltung, so vollzieht sich die eutektische Erstarrung nicht in *B*, sondern erst in *B'* bei 4,5 Proz. C. Die aus kohlenstoffärmeren Schmelzen als *B'* zunächst abgeschiedenen gesättigten Mischkristalle haben die Zusammensetzung *E'* (2,3 Proz. C) anstatt *a*; aus Schmelzen mit mehr Kohlenstoff als *B'* scheidet sich längs *D'B'* anstatt des Graphits Zementit aus, und das Eutektikum *B'* besteht aus Zementit und gesättigten Mischkristallen *E'*. Die Umwandlung auf der Horizontalen *EF* fällt dann natürlich weg; der weitere Verlauf der Abkühlung und das Endergebnis entspricht vollständig dem vorher betrachteten Falle.

Damit erklärt sich nach Roozeboom der Widerspruch zwischen der der Hartgußindustrie zugrunde liegenden Erfahrung, daß unter sonst gleichen Umständen rasche Abkühlung der Graphitausscheidung entgegenwirkt, und der aus dem Diagramm (Fig. 63) sich ergebenden Folgerung, daß gerade langsame Abkühlung, insofern sie die Umsetzung auf der Horizontalen *EF* begünstigt, die Menge des Graphits in der erkalteten Masse verringert. Man hat eben bei Schmelzen mit mehr als 2,3 Proz. C (Punkt *E'*) drei

Perioden des Wärmeverlustes zu unterscheiden: diejenige der Erstarrung, die zwischen der Erstarrungstemperatur und etwa 1050° (Temperatur der Horizontalen *EF*) gelegene und die weitere Erkaltung auf und unterhalb *EF*. Rasche Abkühlung während der ersten beiden Perioden setzt den schließlichen Graphitgehalt des Metalls herab, wogegen rasche Abkühlung während der dritten Periode den Graphitgehalt erhöht.

Die Ansichten von Roozeboom über den Erstarrungsvorgang der Eisen-Kohlenstofflegierungen finden nach Goerens¹⁾ in dem mikroskopischen Gefüge der abgeschreckten Legierungen ihre Bestätigung. Doch wird diese Auffassung keineswegs von allen Metallurgen geteilt. So erachtet Heyn²⁾ die von Roozeboom angenommene Umwandlung



als durch keinerlei direkte Beobachtungen gestützt und darum als entbehrlich. Von der Tatsache ausgehend, daß man durch Glühen von weißem Roheisen den Kohlenstoff in Gestalt der vom Graphit nicht wesentlich verschiedenen Temperkohle zur Ausscheidung bringen, also einen der Entglasung analogen Vorgang veranlassen kann, legt Heyn Nachdruck darauf, daß das System Eisen-Graphit als das stabile aufzufassen ist, während die übrigen Systeme lediglich Unterkühlungen repräsentieren und durch ähnliche Einwirkungen, wie sie bei der Entglasung eine Rolle spielen, in den stabilen Zustand übergeführt werden können.

Die Umwandlungen, die sich in den Systemen mit weniger als 2,3 Proz. Kohlenstoff nach vollendeter Erstarrung abspielen, können ebenfalls durch Abschrecken mehr oder minder verhindert werden. Das Vorhandensein des Martensits in abgeschreckten Stahl- und Eisensorten ist eine Folge von Unterkühlung. Diese ist aber niemals vollkommen; sie muß, wie Heyn hervorhebt, um so unvollkommener ausfallen, je größer das Temperaturintervall zwischen der Kurve *G O S E* und der Geraden *P S K* (Fig. 63) ist, innerhalb dessen sich die zu verhindernde Umwandlung vollzieht, oder mit anderen Worten, je weiter der Kohlenstoffgehalt der betreffenden Legierung von demjenigen des Eutektikums (0,95 Proz.) abweicht. Je größer das erwähnte Temperaturinter-

¹⁾ Metallurgie 3, 175 (1906); 4, 137 und 173 (1907).

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 1904, S. 491.

vall, desto weniger läßt sich nämlich der Zerfall des Martensits verhindern, und desto gröber zeigt sich denn auch in der Tat das Gefüge des abgeschreckten Metalls. Den Troostit, der in abgeschreckten Stählen zumeist neben dem Martensit auftritt, betrachtet Heyn als eine Übergangsstufe zwischen diesem und Perlit. Seine Menge wächst unter sonst gleichen Umständen mit Verminderung der Abschreckungsgeschwindigkeit; sie sinkt daher mit Erhöhung der Abschreckungstemperatur. Auch ein Mangan-gehalt, der ja die Neigung zur Unterkühlung verstärkt, wirkt der Troostitbildung entgegen.

Dem Bestreben labiler Gleichgewichtszustände, in den stabilen Zustand überzugehen, steht eine Art von innerer Reibung entgegen. Diese aber muß mit wachsender Temperatur, schon bevor der Umwandlungspunkt erreicht ist, mehr und mehr abnehmen. Darauf beruht das Anlassen gehärteter Stähle, das schon bei Temperaturen von 250 bis 300° beträchtliche Wirkungen ausübt, immerhin aber erst bei 700° und darüber voll zur Geltung kommt. Durch das Anlassen werden Martensit und Troostit in Sorbit übergeführt; das vollständige Gleichgewicht, das erst mit dem sowohl chemischen wie strukturellen Zerfall des Sorbits in die beiden Bestandteile des Perlits erreicht sein würde, kann auf diese Weise nicht zustande kommen, weil eine verhältnismäßig so weitgehende räumliche Trennung der Zerfallprodukte nur bei einer beträchtlichen Bewegungsfreiheit der Teilchen möglich wäre, wie sie bei den fraglichen Temperaturen noch nicht in genügendem Maße vorhanden ist.

Wie im vorstehenden mehrfach erwähnt wurde, spielen bei den Unterkühlungserscheinungen der Eisen-Kohlenstofflegierungen gewisse Elemente, wie Silicium und Mangan, die zwar meist nur in geringer Menge vorhanden, praktisch aber auch kaum ganz zu beseitigen sind, eine wesentliche Rolle. In noch viel weitergehendem Maße werden die Eigenschaften des Produkts durch den Zusatz beträchtlicherer Mengen der genannten oder anderer Elemente, wie Nickel, Chrom, Wolfram, Molybdän und Vanadium, beeinflußt, und die Erzeugung solcher Spezialstähle, die z. B. bei gleicher Härte eine viel größere Dehnbarkeit und Bruchfestigkeit aufweisen als die gewöhnlichen Stahlsorten, findet daher in beständig wachsendem Umfange statt. Man spricht von ternären, quaternären Stählen usw., je nachdem neben Eisen und Kohlen-

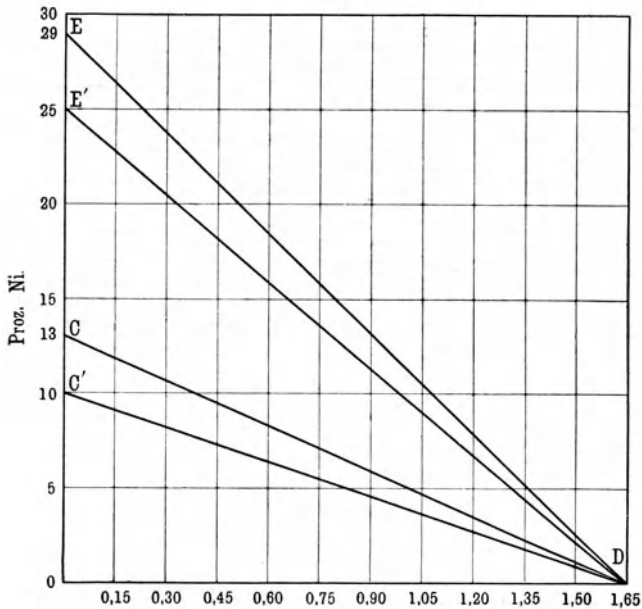
stoff noch eins oder zwei bzw. mehrere von den genannten Elementen vorhanden sind. Von ihrer technischen Bedeutung abgesehen, bieten aber diese Spezialstähle auch ein hervorragendes wissenschaftliches Interesse und sollen daher im folgenden an dem Beispiel der Nickelstähle, über welche die ausgedehntesten Untersuchungen¹⁾ vorliegen, einer kurzen Betrachtung unterzogen werden.

Die metallographische Untersuchung der Nickelstähle läßt nach Osmond bei normalem, d. h. durch langsame Abkühlung von mindestens 900° aus herbeigeführtem Zustande derselben je nach dem Kohlenstoff- und Nickelgehalt drei Strukturformen, die perlitische, die martensitische und die polyedrische, unterscheiden, von denen die erste der Struktur der weichen eutektischen Kohlenstähle, die zweite derjenigen der gewöhnlichen Stahlsorten im gehärteten Zustand, die dritte der polyedrischen Struktur des γ -Eisens entspricht. Doch ist das eutektische Gefüge der betreffenden Nickelstähle feiner als bei den entsprechenden Kohlenstahlsorten, und die Polygone auf den Schnittflächen des letztgenannten Typus zeigen gerade Grenzlinien, während diese beim Ferrit mehr oder minder stark gekrümmt sind. Bei gleichem Kohlenstoffgehalt erfolgt der Übergang von einem zum anderen Typus in der angegebenen Reihenfolge mit wachsendem Prozentsatz an Ni; mit wachsendem Kohlenstoffgehalt sinkt bei einem und demselben Typus der Gehalt an Ni. So fand Guillet bei 0,12 Proz. C die Perlitstruktur bis zu 10 Proz. Ni, die Martensitstruktur von 10 bis 27 Proz. Ni und die polyedrische Struktur bei noch höherem Nickelgehalt; betrug der Gehalt an Kohlenstoff 0,25 bzw. 0,80 Proz., so lagen die Grenzen zwischen den drei Typen bei 7 und 15 bzw. bei 5 und 25 Proz. Ni. Zwischen den drei Typen gibt es Übergangsformen, in denen zwei Strukturelemente nebeneinander vorkommen. Stellt man den Kohlenstoffgehalt der Nickelstähle durch die Abszissen, das Minimum des Nickelgehaltes, das bei einem gegebenen Prozentsatz an Kohlenstoff für die martensitische oder für die polyedrische Struktur

¹⁾ Hopkinson, Proceedings of the Roy. Soc. London, 2. Dez. 1889. — Osmond, Compt. rend. 1889 und 1899. — Vogel, Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1895. — Dumas, Recherches sur les aciers au nickel. — Guillaume, Les applications des aciers au nickel. Paris 1904. — Guillet, Les aciers spéciaux. Paris 1904 und 1905.

der Legierung erforderlich ist, durch die Ordinaten eines Koordinatensystems dar, so erhält man das Diagramm der Fig. 64, in welchem die Existenzgebiete der rein polyedrischen bzw. der rein martensitischen Struktur nach unten durch die auf der Abszissenachse zusammentreffenden Geraden ED und CD abgegrenzt sind. Unterhalb dieser Geraden beginnen die Übergangszonen, in denen zwei Strukturelemente nebeneinander vorhanden sind und die in den Geraden $E'D$ und $C'D$ ihre Begrenzung finden. Da die

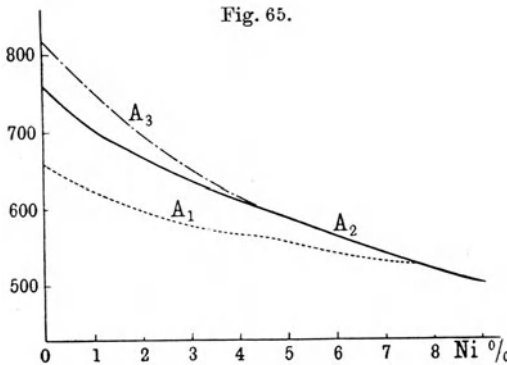
Fig. 64.



Eigenschaften einer Legierung in eindeutiger Weise mit der Struktur verknüpft sind, so lassen sich dieselben, insbesondere die mechanischen Eigenschaften, auf Grund der Zusammensetzung ohne weiteres mit Hilfe des Diagramms angeben.

Voraussetzung ist dabei, wie schon gesagt, der normale Verlauf der Abkühlung, da die thermische Vorgeschichte die Eigenschaften der Nickelstähle womöglich in noch stärkerem Maße beeinflusst als diejenigen der von anderen Metallen freien Eisen-

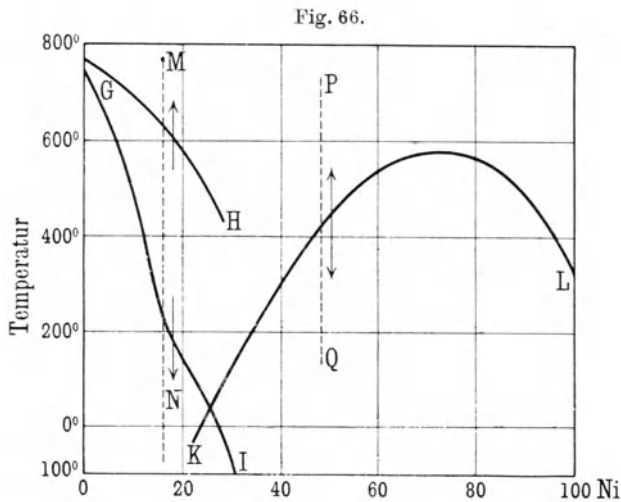
Kohlenstofflegierungen. Die drei Haltepunkte $A_3 A_2 A_1$, welche man auf der Abkühlungskurve der letzteren beobachtet, solange der Kohlenstoffgehalt unterhalb einer gewissen Grenze bleibt, finden sich auch bei den Nickelstählen mit geringem Ni-Gehalt; sie werden aber durch den letzteren erniedrigt, und mit dem Anwachsen desselben fallen nach Osmond, wie Fig. 65 zeigt, zuerst A_3 und A_2 zusammen und bei einem Ni-Gehalt von etwa 8 Proz. verschwindet auch A_1 als gesonderter Haltepunkt. Die Temperatur, bei welcher während der Abkühlung der Magnetismus in merklichem Grade aufzutreten beginnt, wird durch den Nickelgehalt ebenfalls zunächst herabgesetzt; erwärmt man aber eine solche magnetische Legierung, so bleibt auch oberhalb der Temperatur,



bei der während des Erkaltens die Umwandlung aus dem nichtmagnetischen in den magnetischen Zustand stattgefunden hatte, der Magnetismus nahezu unverändert bestehen und beginnt erst bei einer höheren Temperatur

rasch zu sinken. Die Hysteresis oder der Abstand zwischen den Umwandlungstemperaturen beim Erwärmen und Erkalten wird außer durch den Nickelgehalt auch durch den Kohlenstoff und etwa vorhandene andere Elemente bestimmt; nach Osmond betrug dieselbe bei einem Nickelstahl mit 4 Proz. Ni etwa 100°, bei 8 Proz. Ni 200° und bei 25 Proz. Ni 500°. Bei größeren Nickelgehalten dagegen findet man die beiden Umwandlungspunkte so nahe beieinander, daß der Abstand auf Rechnung der verschiedenen Beobachtungsbedingungen beim Erwärmen und Erkalten gesetzt werden kann. Von einem gewissen Nickelgehalt an hat also jeder Nickelstahl nur einen Umwandlungspunkt, der mit wachsendem Ni-Gehalt zuerst bis zu einem Maximum ansteigt und dann wieder sinkt. Guillaume hat die Nickelstähle der ersten Klasse als nicht umkehrbare, diejenigen der

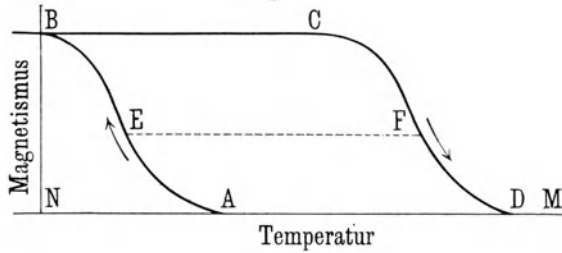
zweiten Klasse als umkehrbare bezeichnet. Die Kurven GH und GI der Fig. 66 stellen die Umwandlungstemperaturen der nicht-reversiblen Klasse bei Erwärmung und Abkühlung, die Kurve KL diejenigen der reversiblen Klasse als Funktion der Temperatur dar. Genau genommen geht allerdings die Umwandlung, wie schon bemerkt wurde, nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern innerhalb eines mehr oder minder großen Temperaturintervalls vor sich. Eine vollständige Darstellung des Vorganges hat daher die während eines solchen Intervalles veränderlichen Werte der magnetischen Suszeptibilität zu berücksichtigen, die



man für jeden Wert der Temperatur und jede Zusammensetzung der Legierung in den betreffenden Punkten der Fig. 66 als dritte Koordinate anzubringen hat. Zwei längs MN und PQ durch dieses Raumdigramm geführte Vertikalschnitte sind in Fig. 67 und 68 wiedergegeben. Man erkennt, daß der Zyklus $ABCD$ der Fig. 67, welcher die Änderung der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur für einen nichtreversiblen Nickelstahl von bestimmter Zusammensetzung darstellt, nur in der durch die Pfeile bezeichneten Richtung durchlaufen werden kann, und dasselbe gilt von einem Teilzyklus $BCFE$ oder $Aefd$, welcher mit einem zwischen den Extremen BC und AD gelegenen Wert

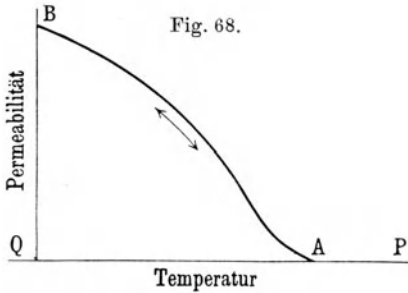
der Suszeptibilität nach unten oder nach oben abschließt. Daher ist bei einer und derselben Temperatur jeder zwischen jenen Ex-

Fig. 67.



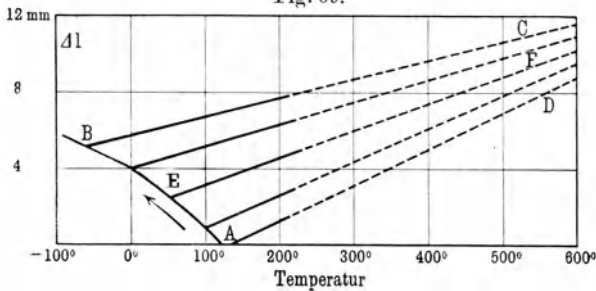
tremen eingeschlossene Wert der Suszeptibilität möglich, wogegen bei der Kurve *AB* der Fig. 68, die sowohl im einen wie im

anderen Sinne durchlaufen werden kann, jeder Temperatur und Zusammensetzung nur ein einziger Wert der Suszeptibilität entspricht. Das Überschneiden der Kurven *KL* und *GJ* in Fig. 66 zeigt ferner, daß innerhalb eines gewissen Konzentrations-



intervalls ein und derselbe Nickelstahl je nach der Temperatur der reversiblen oder der nichtreversiblen Klasse angehören kann.

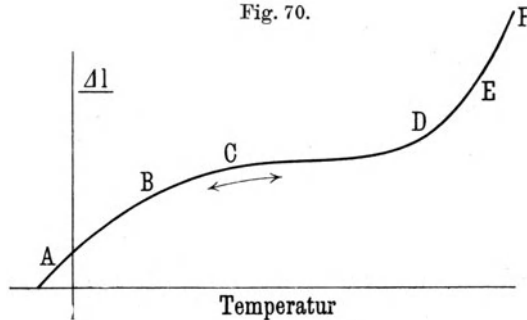
Fig. 69.



Hand in Hand mit den Änderungen der magnetischen Eigenschaften der Nickelstähle gehen Anomalien der Wärmeausdehnung

und des Elastizitätsmoduls. So wird z. B. die Längenänderung eines Stabes aus Nickelstahl mit 14 Proz. Ni beim Erkalten von hoher Temperatur aus nach Guillaume durch die Kurve *DAB* (Fig. 69) dargestellt; das heißt es findet zunächst eine regelmäßige Verkürzung statt, deren Koeffizient $= 18 \cdot 10^{-6}$, also ungefähr gleich dem Ausdehnungskoeffizienten einer mittleren Messingsorte ist; von einer bestimmten Temperatur *A* ab verursacht dagegen weitere Abkühlung eine Verlängerung längs des Kurvenastes *AB*. Wenn man dann den Stab von *B* aus wieder erwärmt, so folgt er nicht etwa demselben Kurvenast *BA* in entgegengesetzter Richtung wie vorher, sondern es setzt sofort eine regelmäßige Längenzunahme ein, die sich längs *BC* vollzieht und deren Koeffizient $= 11 \cdot 10^{-6}$, das heißt ungefähr gleich dem Ausdehnungs-

Fig. 70.



koeffizienten einer gewöhnlichen Stahlsorte ist. Beginnt man die Wiedererwärmung bei einer zwischen *A* und *B* liegenden Temperatur *E*, so erfolgt die Ausdehnung längs *EF* mit einem zwischen den angegebenen Grenzwerten liegenden Koeffizienten. Die gesamte Verkürzung, die durch den senkrechten Abstand zwischen *A* und dem zu derselben Temperatur gehörigen Punkt der Geraden *BC* gemessen wird, ist je nach dem Nickelgehalt des Stahls verschieden (sie beträgt z. B. bei 25 Proz. Ni nahezu 6 mm pro Meter), der gleiche Charakter der Anomalie findet sich aber bei allen Zusammensetzungen, die auch hinsichtlich des Erscheinens und Verschwindens des Magnetismus zur irreversiblen Klasse gehören. Dagegen zeigen die reversiblen Nickelstähle bei der Abkühlung eine fortlaufende Verkürzung längs einer Kurve *FEDCBA* (Fig. 70), die umgekehrt auch die Verlängerung bei

der Erwärmung darstellt. Die Gestalt der Kurve ist für die verschiedenen Zusammensetzungen nahezu die gleiche, und die Zusammensetzung des Stahls ist hauptsächlich insofern von Einfluß, als mit wachsendem Nickelgehalt die ganze Kurve sich in der Richtung der zunehmenden Temperaturen verschiebt; der Übergang der Geraden FE in das Kurvenstück ED erfolgt bei der Temperatur, bei welcher der Magnetismus der Legierung zu erscheinen beginnt.

Ganz entsprechend verlaufen auch die Änderungen des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur. Die irreversiblen Nickelstähle zeigen beim Abkühlen zunächst eine Zunahme, dann von einem bestimmten Punkte ab eine Abnahme des Moduls mit der Temperatur; beim Erwärmen nimmt der Modul zuerst sehr wenig ab und steigt dann auf seinen Anfangsbetrag. Bei den reversiblen Stählen dagegen ist die Änderung des Elastizitätsmoduls ebenso wie diejenige der magnetischen Suszeptibilität durch eine eindeutige Funktion der Temperatur dargestellt.

Jede der genannten drei Eigenschaften ist also bei den irreversiblen Nickelstählen durch einen Zyklus bestimmt, der nur außerhalb des Umwandlungsgebietes umkehrbar ist; längs der Kurven sind die Vorgänge nicht reversibel, und da bei einer und derselben Nickelstahlsorte alle drei Erscheinungen vollständig gleichzeitig auftreten, so deuten ihre Anomalien auf eine und dieselbe Umwandlung. Bei näherer Betrachtung stellen sich aber auch die Unterschiede zwischen den reversiblen und den irreversiblen Legierungen als keineswegs fundamental heraus — so z. B. ist das Auftreten des Magnetismus während des Erkaltens bei den irreversiblen Legierungen von einer Volumzunahme, bei den reversiblen von einer Abnahme der Kontraktion begleitet, die man als eine virtuelle Volumzunahme auffassen kann — und es ist daraus zu schließen, daß die Erscheinungen beider Gruppen von der gleichen inneren Modifikation beherrscht werden.

Nach Guillaume haben diese Erscheinungen ihre Hauptursache in den bekannten Umwandlungen des Eisens. Das Nickel, obschon es bei 340° ebenfalls eine, und zwar reversible Umwandlung erleidet, spielt bei denselben nur insofern eine Rolle, als durch seine Gegenwart die Umwandlungen des Eisens in der Skala der Temperaturen verschoben und über ein mehr oder minder großes Temperaturgebiet ausgebreitet worden. Die Wärmetönung

welche die Umwandlungen des Eisens begleitet, findet sich auch bei den irreversiblen Nickelstählen, und zwar parallel mit den geschilderten Umwandlungen derselben; der Unterschied zwischen umkehrbaren und nicht umkehrbaren Legierungen ist nur durch den Grad der Stabilität der betreffenden Umwandlungen bedingt, und die Nichtumkehrbarkeit beruht lediglich auf einer thermischen Hysteresis, die in ihrem Charakter der magnetischen analog ist und bei einem gewissen Verdünnungsgrade des Eisens, also einem bestimmten Nickelgehalt der Legierung, verschwindet.

In ganz ähnlicher Weise wie ein Nickelgehalt beeinflusst auch ein Zusatz von Mangan die Eigenschaften des Stahls. Die Umwandlungstemperaturen werden herabgesetzt, und man findet bei normaler Abkühlung je nach dem Gehalt an Kohlenstoff und Mangan perlitische, martensitische oder γ -Eisenstruktur. Die perlitische Struktur bedingt Weichheit, die martensitische große Härte, aber auch Zerbrechlichkeit, die γ -Eisen- oder polyedrische Struktur mittlere Härtegrade vereint mit Zähigkeit. Chromstähle können außerdem als weiteres Strukturelement ein Doppelcarbide enthalten, welches je nach dem Gehalt an Kohlenstoff und Chrom neben dem martensitischen Strukturelement oder für sich allein auftritt. Dasselbe macht den Stahl brüchig, wird aber durch Glühen bei 1200° mehr oder minder vollständig zersetzt oder in Lösung gebracht. Wolfram- und Molybdänstähle zeigen je nach der Zusammensetzung perlitische Struktur oder brüchige Doppelcarbide, die durch Glühen um so vollständiger zersetzt oder in Lösung gebracht werden, je höher die Glühetemperatur liegt. Abschrecken verleiht dann dem Stahl eine große Härte, die durch Anlassen mehr oder minder herabgesetzt wird; die hierzu erforderliche Anlaßtemperatur steigt mit der Menge des Zusatzmetalls.

Herabsetzung der Umwandlungstemperatur bei der Abkühlung und Erhöhung der Anlaßtemperatur finden sich ebenso bei den quaternären Stählen, die erstere in besonders ausgeprägtem Maße beim Chrom-Wolframstahl (Böhlerstahl), bei dem dieselbe um so stärker auftritt, je länger und bei je höherer Temperatur derselbe geglüht wird. Nach Osmond hat man sich vorzustellen, daß die Gegenwart der genannten Zusatzmetalle der Abscheidung des Zementits während der Erkaltung in solchem Maße hemmend entgegentritt, daß diesem Hindernis gegenüber die größere oder geringere Erkaltungsgeschwindigkeit nicht mehr von Einfluß ist.

Bedenkt man ferner, daß hypereutektische Stähle sich viel leichter im γ -Zustand unter die Umwandlungstemperatur herabbringen lassen als eutektische oder gar hypoeutektische, und berücksichtigt man außerdem die Tatsache, daß die eutektische Kohlenstoffmenge mit wachsender Menge der Zusatzmetalle sinkt, so wird es auch begreiflich, daß die Umwandlungstemperatur durch steigenden Prozentgehalt dieser letzteren immer tiefer herabgesetzt wird. Um so unvollständiger bleibt dann selbst bei langsamer Abkühlung die Umwandlung, die sich unter anderen Bedingungen bei dieser Temperatur vollziehen würde. Lange anhaltendes Glühen und hohe Glüh­temperatur sind diesem Resultate günstig, insofern beide die Diffusion des Kohlenstoffs in das Metall befördern. Das Abschrecken, welches bei dem gewöhnlichen Kohlestahl notwendig ist, damit derselbe die Umwandlung überspringt und die mit der martensitischen oder der γ -Struktur verbundene Härte bewahrt, wird hiernach unter den genannten Bedingungen entbehrlich. Denn die Lage des Umwandlungspunktes hängt ja nur noch von dem Gehalt an Kohlenstoff und den Zusatzmetallen ab, und wenn es gelingt, den Umwandlungspunkt bis unter die gewöhnlichen Temperaturen zu erniedrigen, so ist der Stahl selbsthärtend, das heißt die durch das Glühen entstandene γ -Struktur und mit ihr die entsprechende Härte geht selbst bei langsamer Abkühlung bis zur gewöhnlichen Temperatur nicht verloren.

Dies ist nun in der Tat bei dem Chrom-Wolframstahl der Fall, und auf dieser Eigenschaft, sowie auf der Höhe der Anlaßtemperatur, bis zu welcher derselbe erhitzt werden darf, ohne seine Härte einzubüßen (Rothärte), beruht seine Verwendung anstatt des gewöhnlichen Werkzeugstahls als sogenannter Schnelldrehstahl. Man kann mit demselben auf der Drehbank viel dickere Späne abdrehen, also das zu bearbeitende Material ungleich rascher in die gewünschte Form bringen als mit den gewöhnlichen Drehstählen, weil die mit der starken Beanspruchung des Materials verknüpfte Wärmeentwicklung, die beim gewöhnlichen Stahl den Verlust der Härte herbeiführen würde und auch durch Wasserkühlung nicht genügend zu bekämpfen ist, die Härte des Chrom-Wolframstahls nicht wesentlich beeinflusst.

§ 2. Legierungen des Kupfers. Reines Kupfer wird — abgesehen von seiner Verwendung für elektrische Leitungen und

für die Konstruktion elektrischer Apparate, wofür es wegen seines niedrigen Leitungswiderstandes besonders geeignet ist — nur in verhältnismäßig geringem Umfange benutzt, wogegen seine Legierungen, die sich vor dem reinen Metall durch leichtere Gießbarkeit, sowie größere Härte und Festigkeit auszeichnen, zum Teil schon seit alten Zeiten und für die verschiedenartigsten Zwecke benutzt wurden. Die Zahl der Kupferlegierungen ist außerordentlich groß; man pflegt aber die meisten derselben, je nachdem ausschließlich oder doch hauptsächlich Zinn oder Zink dem Kupfer zugesetzt ist, in die beiden Gruppen von Bronze und Messing zu ordnen. Im folgenden sollen jedoch unter diesen Bezeichnungen, soweit nicht ausdrücklich anderes bemerkt ist, lediglich die binären Kupfer-Zinn- bzw. Kupfer-Zinklegierungen verstanden werden.

Über das Gefüge und den Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung der Bronzen liegen zahlreiche Untersuchungen vor, von denen indessen nur die wichtigsten an dieser Stelle Erwähnung finden können. Vom metallographischen Standpunkte aus haben Behrens¹⁾, Charpy²⁾ und Campbell³⁾ die Bronzen studiert; aber erst durch die neueren Arbeiten von Heycock und Neville⁴⁾, von Shepherd und Upton⁵⁾ und von Shepherd und Blough⁶⁾ kann die Konstitution der Kupfer-Zinnlegierungen in den wesentlichen Punkten als endgültig festgestellt gelten.

Nach Behrens zeigen die Schiffe von Bronzen mit 1 bis 6 Proz. Zinn ein Netzwerk gelblichweißer bis gelber Kristallfäden innerhalb einer roten kupferreicheren Masse; in Legierungen mit 8 bis 15 Proz. Zinn findet man dendritische oder kreuzförmige Anordnungen kubischer Kristalle, deren Farbe zwischen Gelb und Orange schwankt, innerhalb einer homogenen hellgelben Masse; in den Legierungen mit 15 bis 25 Proz. Zinn, deren Härte und Sprödigkeit mit dem Zinngehalt stetig zunimmt und deren Farbe durch Graugelb ins Weißliche übergeht, beobachtet man dendri-

¹⁾ Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.

²⁾ Contribution à l'étude des alliages.

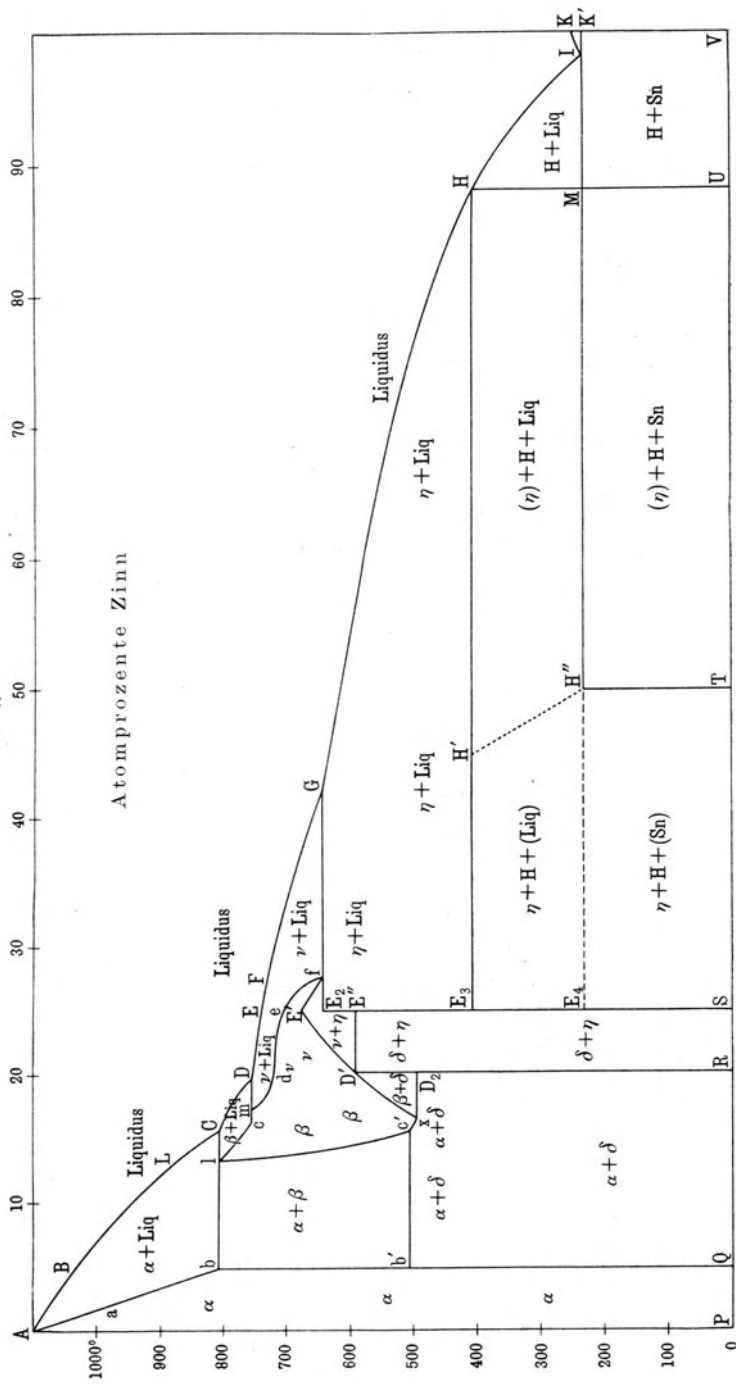
³⁾ Engineering 1902, p. 28.

⁴⁾ Philosophical Transactions 202, 1 (1904).

⁵⁾ Journal of Physical Chemistry 9, 441 (1905).

⁶⁾ Ibid. 10, 630 (1906).

Fig. 71.



tische oder kreuzförmige, mitunter ziemlich grobe hellgelbe Kristallgebilde, umgeben von einer härteren weißen Masse. Nach Charpy sind in allen diesen Legierungen die gleichen Strukturelemente vorhanden, das eine gelblichrot und von eutektischem Charakter, das andere nahezu weiß; von 35 bis 45 Proz. Sn ist die Struktur der Legierungen nahezu homogen. Nach Campbell endlich besteht eine Legierung aus 1 Proz. Cu und 99 Proz. Sn vollständig aus einem Eutektikum; von 1 bis 8 Proz. Cu findet man ungemein glänzende Kristallnadeln, deren Menge mit dem Kupfergehalt wächst; von 8 bis 41 Proz. Cu tritt ein neues, feinkristallinisches und sehr leicht oxydierbares Strukturelement auf. Von 41 bis 61 Proz. Cu enthalten die Legierungen stabförmige Kristalle einer Verbindung SnCu_3 , zuerst umgeben von einem Eutektikum, das bei 50 Proz. Cu verschwindet; bei 61,7 Proz. Cu wird das Gefüge homogen. Von 68,28 bis 74 Proz. Cu treten glänzende Kristalle einer Verbindung SnCu_4 innerhalb eines neuen Eutektikums auf; in den Legierungen mit mehr als 75 Proz. Cu endlich erscheint ein körniger Gefügebestandteil, dessen Farbe mit wachsendem Kupfergehalt von Gelb bis Rot variiert und in dem Campbell eine Lösung von Sn in Cu erblickt.

Die Abweichungen zwischen den Befunden der verschiedenen Autoren dürften wenigstens zum Teil auf die Verschiedenheit der Bedingungen zurückzuführen sein, unter denen die Erstarrung und die Abkühlung der untersuchten Legierungen erfolgt war. Ein vollständiges Schmelz- und Umwandlungsdiagramm des Systems Cu-Sn ist, zum Teil mit Hilfe der thermischen Analyse, zum Teil auf Grund des mikroskopischen Gefüges schnell oder langsam erkalteter Legierungen, von Heycock und Neville entworfen worden. Dasselbe ist in Fig. 71 wiedergegeben; die Abszissenwerte repräsentieren Atomprozent Zinn. Die Kurve der beginnenden Erstarrung (*L*-Kurve) *ABLCDEFGHIK* besteht aus fünf beziehungsweise in den Punkten *C*, *D*, *G* und *I* zusammenstoßenden Ästen; das Ende der Erstarrung (*S*-Kurve) ist durch die gebrochene Linie *Ab l c m d e f E₂ E₃ H' H'' K'* dargestellt. Zwischen beiden Kurven befindet sich sonach das Gebiet der Konglomerate aus Kristallen und Schmelze, oberhalb der *L*-Kurve ist das Gebiet des Flüssigen, unterhalb der *S*-Kurve dasjenige der erstarrten Legierungen, in dem Heycock und Neville mit Hilfe des Mikroskops folgende sechs Gefügebestandteile (außer dem

längs *IK* zur Ausscheidung gelangenden reinen Zinn) nachgewiesen haben:

1. Bestandteil α . Mischkristalle aus Cu und Sn mit einem Höchstgehalt von etwa 8 Gewichtsproz. (4,5 Atomproz.) Sn, bilden bis zu dieser Grenze die Gesamtmasse, darüber hinaus bis zu etwa 32 Proz. (20 Atomproz.) Sn einen Gefügebestandteil der Legierungen und unterscheiden sich von anderen Gefügebestandteilen des Systems durch die leichtere Oxydierbarkeit unter Einwirkung von Salzsäure, Ammoniak usw. Fig. 72 gibt in 45 facher Vergrößerung das Bild einer bei 1025° abgeschreckten Legierung mit 3,7 Proz. Sn; der α -Bestandteil ist schwarz geätzt. Die Zusammensetzung der Kristalle ist im Innern eine andere wie an der Oberfläche; die letztere ist weniger leicht oxydierbar als der Kern. Durch Abschrecken der im Erstarren begriffenen Legierungen erhält man einen um so größeren Anteil an α -Kristallen, je tiefer die Abschreckungstemperatur liegt; Abschrecken bei 800°, d. i. bei einer wenig oberhalb der vollendeten Erstarrung (Linie *bC* des Diagramms) gelegenen Temperatur erzeugt ein homogenes, ausschließlich durch den α -Bestandteil bedingtes Gefüge.

2. Bestandteil β . Mischkristalle mit 22,5 bis 27 Proz. (13,5 bis 16 Atomproz.) Sn (Intervall *lC* des Diagramms). Zwischen 8 und 22,5 Proz. Sn (Intervall *bl*) besteht eine Mischungslücke; Schmelzen, deren Zusammensetzung innerhalb dieses Intervalls eingeschlossen ist, scheiden sich somit beim Erstarren in α - und β -Kristalle. Die letzteren sind weniger leicht oxydierbar als die ersteren und werden insbesondere durch eine mit freier Salzsäure versetzte Lösung von Ferrichlorid nur sehr langsam angegriffen. Fig. 73 zeigt in 45 facher Vergrößerung das Bild einer bei 750° abgeschreckten Legierung mit 25,5 Proz. Sn; die β -Gebilde sind durch lange fortgesetzte Ätzung schwarz gefärbt. Bei 32 Proz. Sn erzeugt Abschrecken von derselben Temperatur aus (unterhalb der *S*-Kurve des Diagramms) ein homogenes β -Gefüge.

3. Bestandteil γ . Weiße Mischkristalle mit 28 bis 37 Proz. (17 bis 24 Atomproz.) Sn, von den vorigen durch abweichende Kristallform und noch größere Beständigkeit gegenüber Ferrichlorid differenziert. Durch Erhitzen an der Luft wird derselbe nicht oxydiert; Salzsäure erteilt der Grundmasse eine dunkle Färbung und läßt die γ -Kristalle unverändert. Fig. 74 zeigt die-

Fig. 72.

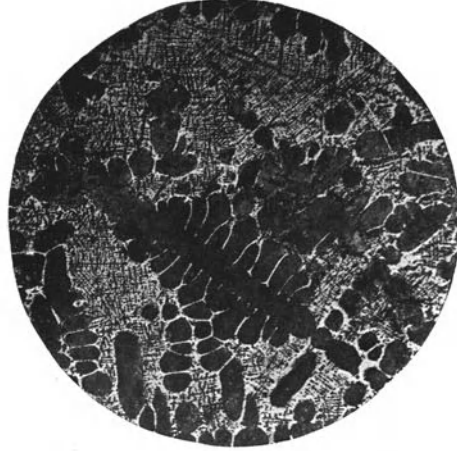


Fig.

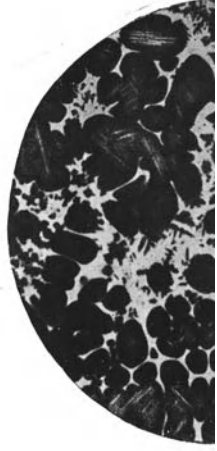
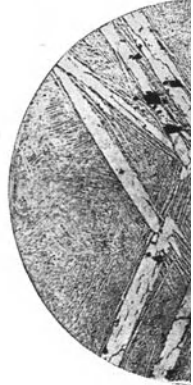


Fig. 75.



Fig.



Dessau, Legierungen.

Zu Seite 164 u. 165.

Fig. 73.

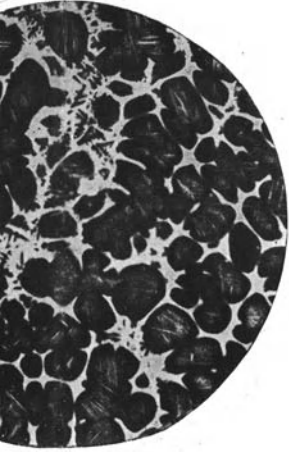


Fig. 74.



Fig. 76.

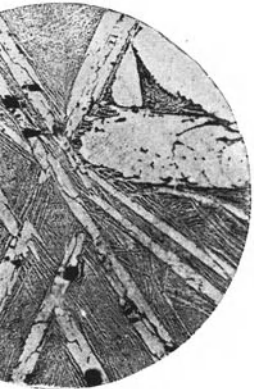
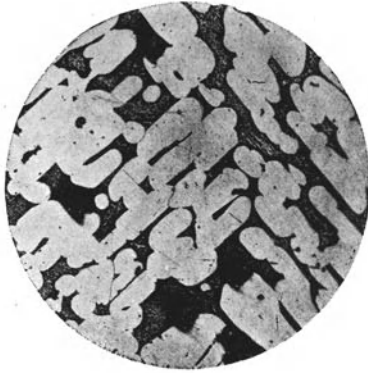


Fig. 77.



Fiedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

selben in 45 facher Vergrößerung als primäre Ausscheidung einer bei 676° abgeschreckten Legierung mit 47,9 Proz. Sn.

4. Bestandteil δ , anscheinend eine chemische Verbindung der beiden Metalle von der Formel Cu_4Sn mit kleiner, aber sehr deutlicher Kristallstruktur. Fig. 75 zeigt dieselbe in 250 facher Vergrößerung in einer bei 450° abgeschreckten und durch salzsaures Eisenchlorid geätzten Legierung mit 27,65 Proz. Sn.

5. Bestandteil η . Leicht isolierbare chemische Verbindung von der Formel Cu_3Sn . Durch oxydierende Agenzien wird δ braun gefärbt, während η intakt bleibt; salzsaures Eisenchlorid wirkt umgekehrt. Fig. 76 (18 fache Vergrößerung) zeigt die primäre η -Ausscheidung in einer bei 600° abgeschreckten Legierung mit 57,5 Proz. Sn, Fig. 77 (45 fache Vergrößerung) den gleichen Bestandteil in einer 70 Stunden lang bei 445° angelassenen Legierung mit 53,35 Proz. Sn. Die Existenz der Verbindung Cu_3Sn ist, abgesehen von dem mikrographischen Befund, durch die Anomalien der Dichte und Wärmeausdehnung, des elektrischen Leitungswiderstandes und des elektromotorischen Verhaltens der in ihrer Zusammensetzung der genannten Formel entsprechenden Legierung als sichergestellt zu betrachten.

6. Bestandteil H . Derselbe nähert sich in seiner Zusammensetzung der Formel CuSn , enthält jedoch stets einen konstanten geringen Mehrbetrag an Cu und repräsentiert daher vielleicht eine feste Lösung der Verbindung Cu_3Sn in einem Übermaß von CuSn . Dieser Bestandteil tritt in Legierungen mit mehr als 37 Proz. Sn in zweierlei Kristallformen auf, ist aber nur sehr schwierig und bei äußerst langsamer Abkühlung zu erhalten. Eine Legierung, deren Zusammensetzung der Formel CuSn entspricht, liefert statt dessen den η -Bestandteil, das heißt also die Verbindung Cu_3Sn . Der H -Bestandteil wird selbst durch konzentrierte Salzsäure oder durch eine Mischung derselben mit Eisenchlorid kaum angegriffen und oxydiert sich auch an der Luft viel schwerer als die Verbindung Cu_3Sn .

Wie aus dem Diagramm Fig. 71 ersichtlich ist, sind die aufgeführten Gefügebestandteile verschiedenlicher Umwandlungen fähig. In den Legierungen mit weniger als 7 Proz. (4 Atomproz.) Sn sind keine Umwandlungen zu bemerken, dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur durchaus stabil. Immerhin ist das Gefüge auch bei diesen Legierungen in gewissem Grade durch die

Abkühlungsgeschwindigkeit bedingt, weil die zuerst ausgeschiedenen Kristalle am kupferreichsten sind und je nach der Zeitdauer der Abkühlung mehr oder minder vollständig mit der veränderten Zusammensetzung der Schmelze im Gleichgewicht bleiben.

Enthalten die α -Kristalle mehr als 7 oder 8 Proz. Sn, so wandeln sie sich im Laufe der Erkaltung um, und es tritt der β -Bestandteil auf. Eine Legierung mit 15,6 Proz. Sn, die bei 880° , d. h. vor Beendigung der Erstarrung, abgeschreckt wurde, zeigte α -Kristalle innerhalb des bei der Abschreckungstemperatur noch flüssigen und infolge der raschen Erkaltung mit einem überaus feinkörnigen Gefüge erstarrten Anteils. Wurde die Ab-

Fig. 78.



schreckung dagegen nach vollendeter Erstarrung bei 770° vorgenommen, so zeigten sich neben den α -Kristallen auch solche des β -Bestandteils. Dieser letztere scheidet sich bei langsamer Erkaltung der gleichen Legierung wiederum in α - und δ -Kristalle. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt dann diese Legierung den α -Bestandteil und einen Komplex von α

und δ ; der letztere wird durch Reagenzien weniger angegriffen als der erstere und bleibt daher bei entsprechender Behandlung weiß, während der andere dunkel erscheint. Die Umwandlung des β -Bestandteiles findet, wie im Diagramm angedeutet ist, bei etwa 500° statt.

Eine Legierung mit ungefähr 23 Proz. (14 Atomproz.) Sn zeigt danach, je nachdem sie bei mehr oder minder hoher Temperatur abgeschreckt wurde, zunächst den α - und dann den β -Bestandteil, dann wieder α zusammen mit δ . Der Beginn der Umwandlung von α in β ist, wie in Fig. 78 (18fache Vergrößerung) an einer bei 675° abgeschreckten Legierung mit 23,3 Proz. Sn zutage tritt, durch ein fein gestreiftes Gefüge des

β -Bestandteiles gekennzeichnet; durch Abschrecken derselben Legierung bei 530 bzw. 470° tritt wieder der α -Bestandteil auf dem Grunde des nicht umgewandelten β bzw. des Komplexes $\alpha + \delta$ hervor. Eine Legierung mit 27,6 Proz. (17 Atomproz.) Sn gibt direkt den β -Bestandteil, der, wenn bei 730° abgeschreckt wird, auch in der erkalteten Legierung noch vorhanden ist; durch Umwandlung bei etwa 500° entsteht wieder der Komplex $\alpha + \delta$.

Die als γ -Bestandteil bezeichnete feste Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nur dann erhalten, wenn die Erkaltung von der Schmelztemperatur aus sehr rasch vor sich geht. Anderenfalls findet, wie aus dem Diagramm zu erkennen ist, Umwandlung in die η -Verbindung statt, die ihrerseits, sei es, daß sie aus den γ -Mischkristallen oder direkt aus der Schmelze hervorgegangen ist, bei besonders langsamer Abkühlung die bereits erwähnte Umwandlung in den H -Bestandteil erleiden kann.

Die Existenzbereiche der verschiedenen Gefügebestandteile lassen sich hiernach an der Hand der Fig. 71 leicht verfolgen. Späteren Untersuchungen von Shepherd und Upton zufolge bedarf allerdings das von Heycock und Neville entworfene Diagramm für die kupferreicheren Legierungen einiger Abänderungen; doch sind diese nicht von einschneidender Bedeutung.

Die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Bronzearten stehen mit den wesentlichen Punkten beider Diagramme in Einklang. Insbesondere lassen die im festen Zustand bei bestimmten Temperaturen vor sich gehenden Umwandlungen, die bei rascher Abkühlung mehr oder minder vollständig verhindert werden können, ohne weiteres den Einfluß des Abschreckens erkennen. Dieser äußert sich in entgegengesetzter Weise wie beim Stahl: die bei höheren Temperaturen stabilen Gefügebestandteile der Bronze sind die weicheren und dehnbareren, und daher verringert sich, wie zuerst d'Arcet fand, durch Erhitzen auf dunkle Rotglut und Abschrecken in Wasser — das sogenannte Anlassen der Bronze — ihre Härte und Sprödigkeit. Rasch abgekühlte Gußstücke geben tiefere Töne als langsam abgekühlte. Bei kleineren Stücken bewirkt sogar schon eine Erwärmung auf die Schmelztemperatur des Zinns vor dem Ablöschen einen Erfolg.

Der Zinngehalt der gewerblich verwendeten Bronzen beträgt nicht mehr als 25 Proz.; nach dem Diagramm Fig. 71 enthalten dieselben also, je nachdem der Zinngehalt unterhalb oder ober-

halb der Grenze von etwa 8 Proz. liegt, ausschließlich die als α -Bestandteil bezeichnete feste Lösung von Sn in Cu oder neben dieser zugleich den δ -Bestandteil. Auf die Eigenschaften der ersteren sollte also die Art der Erkaltung ohne Einfluß sein. In Wirklichkeit jedoch ist ein solcher Einfluß nicht nur bei den Bronzen mit weniger als 92 Proz. Cu, sondern, aus dem früher erwähnten Grunde, auch bei den Cu-reicheren Bronzen vorhanden und äußert sich in einer Steigerung der Zug- und Bruchfestigkeit durch Abschrecken bei Temperaturen zwischen 400 und 600°. Beide Gruppen von Bronzen sind ferner stark zur Saigerung geneigt. Bei größeren Bruchstücken ist dieselbe schwierig zu vermeiden; besonders bemerkbar ist sie bei den Legierungen mit ungefähr 10 Proz. Zinn, die bei sehr rascher Abkühlung eine gleichförmig rötliche Farbe zeigen, während anderenfalls auf den Bruchflächen weiße, von einer zinnreicheren Legierung herrührende Stellen, sogenannte Zinnflecke, zum Vorschein kommen.

Die Dehnbarkeit der Kupfer-Zinnlegierungen ist im allgemeinen nur gering; schon ein mäßiger Zusatz von Zinn genügt, um die große Dehnbarkeit, die das reine Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur besitzt, bedeutend herabzusetzen. Bronzen mit weniger als 10 Proz. Zinn lassen sich ebensowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie in der Hitze, zinnreichere nur bei höheren Temperaturen bearbeiten.

Über die Legierungen des Kupfers mit Aluminium, die Aluminiumbronzen, liegen umfassende Untersuchungen von Le Chatelier¹⁾, von Guillet²⁾, von Carpenter und Edwards³⁾, von Gwyer⁴⁾, sowie endlich von Curry⁵⁾ vor. Nach dem von Gwyer teils mit Hilfe von Abkühlungskurven, teils auf Grund der metallographischen Befunde entworfenen Diagramm, welches sich in mehreren wesentlichen Punkten von demjenigen Guillets unterscheidet, finden sich in den Aluminiumbronzen je nach ihrer Zusammensetzung folgende Strukturbestandteile:

¹⁾ Bull. de la Soc. d'Encouragement 1895, p. 569.

²⁾ Ebend. 1902 p. 236; Rev. de Métallurgie 1908, p. 413.

³⁾ Eighth Report of the Alloys Research Committee. Proc. of the Institution of Mechanical Engineers 1907.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 57, 113 (1908).

⁵⁾ Journ. of phys. Chemistry 11, 425 (1909).

1. Kupferreiche Mischkristalle mit einem maximalen Al-Gehalt von 8,5 Proz.

2. Mischkristalle mit 11,5 Proz. Al; zwischen diesen und dem Sättigungspunkte der unter 1. genannten gesättigten Mischkristalle besteht eine Mischungslücke.

3. Eine bei 1050° schmelzende Verbindung Cu_3Al , deren Existenz durch ein Maximum der Schmelzkurve angezeigt ist, und die im festen Zustand einerseits bis zu 1 Proz. Cu, andererseits bis zu 16 Proz. Al aufzunehmen vermag, wobei die Farbe der Mischkristalle sich von Goldgelb bis Silberweiß ändert.

4. Eine Verbindung CuAl , bei 625° durch Umlagerung der gesättigten Mischkristalle $\text{Cu}_3\text{Al} + \text{Al}$ und der Schmelze mit 56 Proz. Cu gebildet, sowie aus Cu-ärmeren Schmelzen (bis 45 Proz. Cu-Gehalt) primär ausgeschieden.

5. Eine Verbindung CuAl_2 , bei 590° durch Umlagerung aus der vorerwähnten Verbindung und einer Schmelze mit 45 Proz. Cu gebildet, bei weiter sinkender Temperatur primär ausgeschieden.

6. Aluminiumreiche Mischkristalle mit einem maximalen Cu-Gehalt von etwa 4 Proz.

7. Ein bei etwa 543° erstarrendes Eutektikum, aus den Bestandteilen 5. und 6., mit einem Kupfergehalt von 32,5 Proz.

Die Verbindungen der beiden Metalle sind danach dieselben, die bereits Le Chatelier aufgefunden hatte; die von Carpenter und Edwards außerdem angenommene Verbindung Cu_4Al ist als nicht erwiesen zu betrachten. Im übrigen deckt sich die von Gwyer aufgestellte Kurve der beginnenden Erstarrung größtenteils mit der von Carpenter und Edwards entworfenen. Den komplizierten, zum Teil von den letztgenannten Autoren, zum Teil auch schon von Le Chatelier nachgewiesenen Umwandlungen, die die Bronzen in der Nähe der Zusammensetzung Cu_3Al durch thermische Behandlung erleiden, trägt allerdings auch das Gwyersche Diagramm nicht genügend Rechnung. Vollständige Aufklärung hierüber hat erst die Arbeit von Curry geschaffen, auf die betreffs weiterer Einzelheiten verwiesen sei.

Die mechanischen Eigenschaften der Kupfer-Aluminiumlegierungen stehen mit den Existenzgebieten der angegebenen Strukturbestandteile in unmittelbarem Zusammenhang. Die Cu-reichen isomorphen Mischungen bedingen große Festigkeit und Härte, die diejenige der Zinnbronzen noch übertrifft; bei größerem Al-

Gehalt, namentlich bei Vorherrschen der Verbindungen CuAl und CuAl_2 , werden die Legierungen spröde — die Legierung mit 20 Proz. Al läßt sich im Mörser zerstoßen — und erst wenn neben dem Eutektikum aus der Verbindung CuAl_2 und der festen Lösung von Cu in Al noch ein Überschuß der letzteren aufzutreten beginnt, also von einem Cu-Gehalt von etwa 70 Proz. an, werden die Al-reichen Legierungen wieder schmiedbar. Die Farbe der Cu-reichen Aluminiumbronzen nähert sich derjenigen des Goldes, bei 10 Proz. Al mit einem Stich ins Grünliche; mit dem Zurücktreten oder Verschwinden der Verbindung Cu_3Al geht die Farbe in Grauweiß bis Silberweiß über.

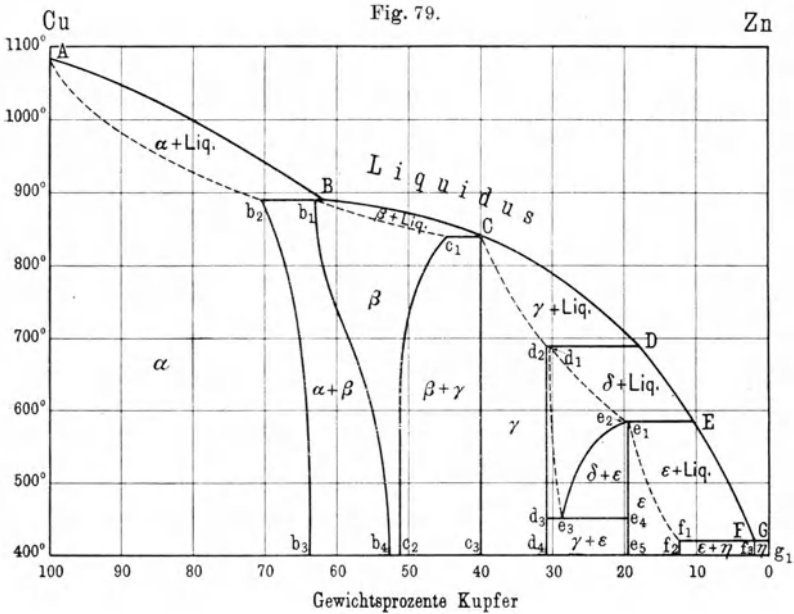
Die nächst den Bronzen wichtigsten Legierungen des Kupfers, die Kupfer-Zinklegierungen, sind ebenfalls der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Das vollständigste Diagramm des Systems hat, teils vermittelt der Aufnahme von Abkühlungskurven, teils auf Grund von Abschreck- und Anlaßversuchen, Shepherd ¹⁾ entworfen; dasselbe in Fig. 79 wiedergegeben. Danach setzt sich die Kurve der beginnenden Erstarrung aus sechs Ästen AB , BC , CD , DE , EF und $F'G$ zusammen, und es werden also aus den Schmelzen je nach ihrer Zusammensetzung ebensoviele verschiedene Kristallarten primär ausgeschieden; keine derselben ist aber nach Shepherd eine chemische Verbindung im eigentlichen Sinne des Wortes, sondern es handelt sich allenfalls um Vereinigungen von sehr losem Zusammenhang, die mit den Komponenten zusammen kristallisieren und deshalb nicht isolierbar sind, wahrscheinlich überhaupt nur um Mischkristalle von variabler Zusammensetzung. Die sechs Mischkristallarten werden von Shepherd als α -, β -, γ -, δ -, ε - und η -Kristalle unterschieden.

Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen reinem Kupfer und 64 Proz. Cu (Punkte A und b_3 des Diagramms) liegt, zeigen nach dem Erstarren und langsamen Abkühlen ausschließlich den α -Bestandteil, zwischen 100 und 71 Proz. Cu (Punkt b_2 des Diagramms) ist die polygonale Struktur der homogenen, je nach dem Zn-Gehalt kupferroten bis hellgelben α -Kristalle auch dann vorhanden, wenn die erstarrte Legierung möglichst rasch abgekühlt wurde; die Erstarrung beginnt auf der L -Kurve AB und ist auf

¹⁾ Journ. of. phys. Chemistry **8**, 421 (1904).

der (nicht genau bestimmten und darum gestrichelt angegebenen) S-Kurve Ab_2 vollendet.

Liegt dagegen die Zusammensetzung der Schmelze zwischen b_2 und b_3 (71 bis 64 Proz. Cu), so scheiden sich beim Erstarren zuerst α -Kristalle aus, und bei der Temperatur der Horizontalen b_2B (890°C) tritt ein Teil der α -Kristalle mit der Schmelze B (63 Proz. Cu) in Reaktion unter Bildung von β -Kristallen von der Zusammensetzung b_1 , die sich aber dann bei langsamer Er-



kaltung längs $b_2 b_3$ in α -Kristalle umwandeln, so daß in diesem Falle der Regulus schließlich nur die letzteren aufweist. Wird dagegen der Regulus längere Zeit auf 800° erhitzt und dann abgeschreckt, so bleibt neben den α -Kristallen noch ein gewisser Anteil an roten β -Kristallen vorhanden; durch Anlassen bei 400° können diese letzteren zum Verschwinden gebracht werden. Zwischen b_3 und b_1 (64 bis 63,5 Proz. Cu) sind in dem abgeschreckten Regulus ebenfalls beide Phasen vorhanden, und zwar bleibt ein gewisser Anteil an β -Kristallen auch nach längerem

Anlassen noch übrig. Zwischen b_1 und B (63,5 bis 63 Proz. Cu) endlich besteht nach eben vollendeter Erstarrung und Umwandlung bei 890° der Regulus ausschließlich aus β -Kristallen, die aber dann längs $b_1 b_4$ wieder in α -Kristalle zurückverwandelt werden; in dem Gebiete $b_1 b_2 b_3 b_4$ (dessen krummlinige Begrenzungsstücke durch Abschrecken bzw. Anlassen von verschieden zusammengesetzten Legierungen bei geeigneten Temperaturen bestimmt wurden) sind also α - und β -Kristalle gleichzeitig existenzfähig.

Längs des Kurvenastes BC (63 bis 40 Proz. Cu) erfolgt primäre Ausscheidung von β -Kristallen, deren Zusammensetzung durch den S -Kurvenast $b_1 c_1$ bestimmt ist. Zwischen B und c_1 (d. h. bis 45 Proz. Cu) sind die oberhalb 800° abgeschreckten Reguli von kupferähnlicher Farbe und bestehen ausschließlich aus β -Kristallen. Liegt die Zusammensetzung der Legierung zwischen B und b_4 (63 bis 53,5 Proz. Cu), so erhält man durch Anlassen des abgeschreckten Regulus bei etwa 700° oder langsames Abkühlen bis unter 700° und nachheriges Anlassen bei der genannten Temperatur noch einen gewissen Anteil an α -Kristallen neben den β -Kristallen. Die Struktur ist aber in beiden Fällen verschieden, da im ersteren Falle die α -Kristalle von dem fertigen β -Bestandteil ausgestoßen werden, im anderen Falle (der bei dem angelassenen Walzmessing vorliegt) nach und nach auf Kosten der β -Kristalle gewachsen sind und dabei die ursprüngliche Anordnung bis zu einem gewissen Grade beibehalten haben. Ähnlichen Verhältnissen begegnet man auch bei Zusammensetzungen, in denen die α -Phase vorherrscht.

Zwischen b_4 und c_2 (53,5 bis 51 Proz. Cu) bestehen die angelassenen Legierungen, auch wenn die Anlaßtemperatur nicht höher als 300° lag, ausschließlich aus den roten β -Mischkristallen. Zwischen c_2 und c_1 (51 bis 45 Proz. Cu) findet man, falls oberhalb 800° abgeschreckt wurde, ebenfalls nur die homogenen β -Kristalle, während bei langsamer Erkaltung oder durch Anlassen der abgeschreckten Reguli bei 700° neben dem β -Bestandteil die weißen, durch große Härte und Sprödigkeit ausgezeichneten γ -Kristalle zum Vorschein kommen. Von c_1 bis C (45 bis 40 Proz. Cu) bilden sich bei der Temperatur der Horizontalen $c_1 C$ nach Ausscheidung der β -Phase γ -Kristalle, die ferner längs CD primär ausgeschieden werden, wobei ihre Zusammensetzung durch den

S-Kurvenast Cd_2 gegeben ist. Demgemäß findet man im Gebiet $c_1 Cc_3 c_2$ Konglomerate der β - und γ -Phase, im Gebiet $Cd_2 d_4 c_3$ (40 bis 31 Proz. Cu) ausschließlich die letztere, mag nun die Erhaltung rasch oder langsam erfolgt sein. Zwischen d_2 und D (31 bis 19 Proz. Cu) dagegen ist die Struktur des erkalteten Metalls in hohem Grade durch die thermische Vorgeschichte bedingt. Durch Abschrecken oberhalb der Temperatur der Horizontalen $d_2 D$ (690°) werden die primär gebildeten γ -Kristalle in das Gebiet der gewöhnlichen Temperaturen übertragen, während bei langsamem Wärmeverlust auf $d_2 D$ Umwandlung in δ -Kristalle erfolgt. Zwischen d_1 und e_3 (30 bis 29 Proz. Cu) wandelt sich die δ -Phase längs $d_1 e_3$ teilweise wieder in γ -Kristalle, zwischen e_3 und e_1 (29 bis 19 Proz. Cu) längs $e_3 e_1$ unter beträchtlicher Wärmeentwicklung (wodurch die Gleichgewichtskurve $e_3 e_2 e_1$ genau bestimmt werden konnte) in die neue ε -Phase um; auf der Horizontalen $d_3 e_3 e_4$ (450°) geht der Rest des δ wieder in γ über, und das Gebiet $d_3 e_4 e_5 d_4$ gehört somit den Phasen γ und ε an. Anlassen und darauffolgendes Abschrecken zwischen 690 und 590° (Temperatur der Horizontalen $e_3 e_1 E$) führt daher in dem bezeichneten Konzentrationsintervall zu homogener δ -Struktur, zwischen 590 und 450° zu Konglomeraten von δ - und ε -Kristallen, während genügend langes Anlassen unterhalb 450° neben den zinkfarbenen ε -Kristallen den harten, weißen γ -Bestandteil zum Vorschein kommen läßt. Gegossene Legierungen aus diesem Konzentrationsintervall zeigen zumeist alle drei Komponenten gleichzeitig und repräsentieren instabile Zustände.

Die δ -Phase ist unterhalb 450° überhaupt nicht stabil. Es werden ferner längs DE (19 bis 12 Proz. Cu) primär δ -Kristalle ausgeschieden, aber diese wandeln sich bei 590° in ε -Kristalle um. Gegossene Legierungen von der bezeichneten Zusammensetzung bestehen daher meist aus Konglomeraten beider Phasen, während Anlassen homogene ε -Kristalle erzeugt. EF (12 bis 2,5 Proz. Cu) bezeichnet die primäre Ausscheidung von ε -Kristallen von der durch den S-Kurvenzweig $e_1 f_1$ (19 bis 13 Proz. Cu) gegebenen Zusammensetzung. Auf der Horizontalen $f_1 F$ wandeln sich die ε -Kristalle in die η -Phase um, die erkalteten Legierungen mit 13 bis 2,5 Proz. Cu bestehen aus Konglomeraten beider Phasen, und ihre Zusammensetzung wird, da die primär ausgeschiedenen ε -Kristalle auch bei gewöhnlicher Temperatur stabiler Existenz

fähig sind, durch die Art der thermischen Behandlung nur wenig beeinflußt. Die relative Menge an η wächst mit Abnahme des Kupfergehalts, und längs $F'G$ wird primär η ausgeschieden. Das Gebiet $f_1 F f_3 f_2$ gehört daher den bezeichneten Konglomeraten, das Gebiet $F'G g_1 f_3$ der reinen η -Phase an.

Die Begrenzung der Existenzgebiete der verschiedenen Phasen, wie sie hier angegeben ist, wird von Shepherd selbst nicht immer als sicher festgestellt erachtet. Möglicherweise fallen z. B. die Punkte d_2 und d_1 zusammen; die γ - und δ -Kristalle hätten dann bei der Temperatur der Horizontalen d_2D zwar verschiedene Struktur, aber gleiche Zusammensetzung. Dasselbe gilt vielleicht auch von den Punkten e_2 und e_1 , also von der Zusammensetzung der δ - und ε -Kristalle, die sich dort begegnen. Sämtliche Phasen des Systems Cu-Zn sind, wie bereits erwähnt, nach Shepherd wahrscheinlich Mischkristalle von variabler Zusammensetzung und ohne den Charakter chemischer Verbindungen.

Im Gegensatz hierzu halten andere Autoren die Existenz bestimmter Verbindungen zwischen Cu und Zn für erwiesen oder wenigstens wahrscheinlich. So schließt Sackur¹⁾ aus der Gestalt der von ihm entworfenen S -Kurve, sowie aus der elektrolytischen Lösungstension und aus der verschiedenen Angreifbarkeit durch verdünnte Schwefelsäure auf das Vorhandensein zweier Verbindungen CuZn_2 und CuZn . Ebenfalls auf Grund von Potentialbestimmungen findet Puschin²⁾ vier Verbindungen CuZn_6 , CuZn_2 , CuZn und Cu_2Zn , Laurie³⁾, sowie Herschkowitsch⁴⁾ eine Verbindung CuZn_2 . Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zusammensetzung deutet nach Matthiessen⁵⁾ auf eine Verbindung Cu_2Zn , nach Liebenow⁶⁾ auf eine solche CuZn . Le Chatelier⁷⁾ hatte aus dem chemischen Verhalten eine Verbindung CuZn_2 angenommen, und nach Guertler⁸⁾ dürfte auf Grund des Shepherdschen Diagrammes die Legierung von der

1) Chem. Berichte **38**, 2186 (1905).

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 1 (1907).

3) Journ. of the Chemical Soc. **53**, 104 (1888).

4) Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 333 (1898).

5) Pogg. Ann. **103**, 428 (1858).

6) Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 217 (1898).

7) Compt. rend. **120**, 835 (1895).

8) Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 420 (1906).

Zusammensetzung Cu_2Zn_3 als Verbindung aufzufassen sein. Die mikroskopische Struktur endlich deutet nach Behrens ¹⁾ auf Verbindungen CuZn , CuZn_2 und CuZn_4 .

Eine neuerliche thermische und metallographische Durchprüfung des Systems CuZn durch Tafel ²⁾ ergab nun zwar im großen und ganzen eine Bestätigung der Resultate Shepherds, im einzelnen aber doch nicht unwesentliche Abweichungen. So wurden zwar die von Shepherd angenommenen sechs Arten von Mischkristallen gefunden, und auch für ihre Existenzgebiete ergaben sich ähnliche Begrenzungen. Dagegen ist nach Tafel die chemische Verbindung Cu_2Zn_3 mit einem Schmelzpunkt von etwa 830° so gut wie sicher; sie zeichnet sich aus durch Homogenität, bedeutende Härte und Sprödigkeit, silberweiße Farbe und wird durch Reagenzien nur schwer angegriffen. Auch der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit deutet auf die gleiche Verbindung; dieselbe ist an der Bildung der γ -Mischkristalle beteiligt. Die Verbindung Cu_2Zn hält Tafel für möglich, dagegen existieren die Verbindungen CuZn , CuZn_2 , CuZn_3 , CuZn_4 , und CuZn_6 nach den metallographischen Befunden nicht. Die Geraden e_3e_4 und Cc_1 des Shepherdschen Diagramms wurden von Tafel nicht gefunden. Der von Shepherd als Horizontale gezeichnete Zweig FG der L -Kurve senkt sich in Wirklichkeit nach der Zinkseite zu.

Die Farbe der Kupfer-Zinklegierungen ist, solange der Zn-Gehalt weniger als 10 Proz. beträgt, beinahe kupferrot, bei wachsendem Zn-Gehalt goldgelb, dann grünlichgelb, bei etwa 40 Proz. Zn wieder goldgelb, bei 45 Proz. Zn rot; von 50 Proz. Zn-Gehalt an geht die Farbe in Grau und Weißgrau über. Technische Verwendung finden ausschließlich die unter dem Kollektivnamen Messing bekannten Legierungen mit höchstens 50 Proz. Zn, und zwar diejenigen mit mehr als 80 Proz. Cu vorzugsweise wegen ihrer Farbe und Beständigkeit, die anderen wegen ihrer mechanischen Eigenschaften. Diese letzteren werden durch das Überwiegen des α - oder des β -Bestandteils bedingt. In Rotglut zu bearbeiten (schmiedbar) ist Messing nur, wenn der Zn-Gehalt 35 bis 45 Proz. beträgt, das heißt also, wenn es vorwiegend oder

¹⁾ Das mikroskopische Gefüge usw., S. 93—102.

²⁾ Metallurgie, 5. Jahrg., S. 343 und 375 (1908).

ausschließlich die als β bezeichnete feste Lösung enthält; dagegen sind Legierungen, die hauptsächlich oder lediglich die α -Lösung enthalten, zur mechanischen Bearbeitung bei hoher Temperatur ungeeignet, dafür aber in der Kälte ungemein dehnbar. Die Dehnbarkeit ist bei etwa 80 Proz. Cu am größten und nimmt bei einem Mindergehalt an Cu ab, um mit dem Auftreten des γ -Bestandteils so gut wie ganz zu verschwinden. Die Zugfestigkeit wächst von 23 bis 24 kg pro Quadratmillimeter beim reinen Kupfer bis zu einem Maximum von 52 kg bei etwa 50 Proz. Zn und sinkt mit größerem Zn-Gehalt sehr rasch; das Maximum fällt wiederum mit dem Vorherrschen oder dem ausschließlichen Vorhandensein des β -Bestandteils zusammen.

VII. Die physikalischen Eigenschaften¹⁾.

§ 1. **Mechanische und thermische Eigenschaften.** Wie schon mehrfach erwähnt wurde und wie aus den Beispielen des vorigen Abschnittes besonders deutlich hervorgeht, beruht die praktische Verwendung der Legierungen und ihre Bevorzugung gegenüber den reinen Metallen darauf, daß die Eigenschaften der letzteren durch Zusatz anderer Metalle oft sehr erheblich verändert werden und daß es darum möglich ist, durch geeignete Vereinigung zweier oder mehrerer Metalle die Eigenschaften der Legierungen einem besonderen Zwecke mehr oder minder vollständig anzupassen. In weitaus den meisten Fällen weichen übrigens die Eigenschaften der Legierungen von den nach der Mischungsregel aus den Eigenschaften der Bestandteile berechneten sehr bedeutend ab; so liegt z. B. der Schmelzpunkt der meisten Legierungen unterhalb der Schmelztemperatur des leichter schmelzbaren Bestandteiles, der Härtegrad einer aus einem harten und einem weichen Metall hergestellten Legierung übertrifft selbst denjenigen der härteren Komponente usw.; und schon eine geringe Änderung der Zusammensetzung bedingt mitunter eine nahezu unvermittelte Änderung jener Eigenschaften.

¹⁾ Der Gegenstand dieses Kapitels ist naturgemäß schon in den früheren Abschnitten mehrfach berührt worden. Eine Ergänzung und Zusammenfassung, eventuell unter Hinweis auf früher Gesagtes, erschien gleichwohl geboten.

Als besonders wichtig für die Eigenschaften der Legierungen hat sich das Bestehen chemischer Verbindungen zwischen den Komponenten erwiesen, wie sie teils die metallographische Untersuchung, teils das Studium der Erhaltungskurven, mitunter auch die chemische Analyse kennen gelehrt hat. So läßt sich z. B. eine Aluminiumbronze mit 20 Proz. Al im Mörser zerstoßen; eine Eisen-Aluminiumlegierung mit 50 Proz. Al zerfällt von selbst zu Staub, ebenso verhalten sich Legierungen des Aluminiums mit Chrom, Mangan, Nickel, Kobalt und Antimon, sobald der Aluminiumgehalt eine bestimmte Grenze überschreitet, und die Ursache dieser Erscheinung liegt stets in der Bildung chemischer Verbindungen zwischen dem Aluminium und den anderen Metallen. Allgemein zeigt sich bei den Verbindungen zwischen Metallen, obschon sie den elektrischen Strom in derselben Weise leiten wie die reinen Metalle und auch sonst zwischen ihren Eigenschaften und denen dieser letzteren kein unvermittelter Unterschied besteht, doch eine unverkennbare Annäherung gewisser Merkmale an die Eigenschaften der Metalloide: erhöhte Sprödigkeit, die in den angeführten Fällen bis zur Pulverisierbarkeit geht, verminderter Glanz usw. Andererseits gibt es unter den Verbindungen der Metalle mit Metalloiden solche, deren Eigenschaften keine prinzipielle Verschiedenheit von denjenigen der Metalle aufweisen; besonders wenn ein Metall mit einem Metalloid mehrere Verbindungen eingeht, so haben diese fast stets einen um so ausgeprägteren metallischen Charakter, je höher ihr Atomgehalt an Metall ist. Metallreiche Phosphide haben durchaus metallischen Charakter und bilden, mit dem betreffenden Metall zusammengeschmolzen, wirkliche Legierungen oder gar Mischkristallreihen — dies gilt z. B. von den Legierungen des Kupfers mit der Verbindung Cu_3P , die in ihren Eigenschaften den Legierungen des Kupfers mit Cu_3Sb oder Cu_4Sn durchaus nahe stehen ¹⁾ — und erst mit sinkendem Metallgehalt nehmen solche Verbindungen den Charakter glanzloser, mürber Pulver an. Ganz Ähnliches gilt von den Boriden, Siliziden, Sulfiden, ja sogar mitunter, wie Heyn ²⁾ an dem System $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ gezeigt hat, von den Oxyden. Vielfach tritt sogar zwischen der Verbindung und dem

¹⁾ S. u. a. Heyn und Bauer, Metallurgie 4, 242 und 257 (1907).

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 1 (1904).

reinen Metall Isomorphismus auf; die meisten hochschmelzenden Metalle bilden mit ihren Metalloidverbindungen mehr oder minder umfangreiche Reihen von Mischkristallen.

Für die praktische Verwendung ist vor allem das Verhalten eines Metalles oder einer Legierung gegenüber mechanischen Beanspruchungen, die Festigkeit, Elastizität, Dehnbarkeit, Härte usw., von Bedeutung. Streng genommen hätte man, um dieses Verhalten eindeutig zu charakterisieren, sämtliche Arten mechanischer Beanspruchung in Betracht zu ziehen; denn es ist an und für sich sehr wohl denkbar und auch tatsächlich nicht selten der Fall, daß ein Metall, welches z. B. der Verlängerung durch Ziehen oder dem Zerreißen einen großen Widerstand entgegengesetzt, durch Stoß oder Biegung verhältnismäßig leicht zerbricht, also nur eine geringere Bruch- oder Biegezugfestigkeit besitzt und umgekehrt; meist aber begnügt man sich, die für den jeweiligen Zweck in Betracht kommende Eigenschaft zu untersuchen.

Am häufigsten wird die Zugfestigkeit ermittelt, d. i. das Maximalgewicht, das an einen Draht oder Stab vom Einheitsquerschnitt gehängt werden kann, ohne daß derselbe zerrißt, und im Zusammenhang damit die Elastizitätsgrenze für die gleiche Art der Beanspruchung, d. i. diejenige Gewichtsgrenze, bis zu der diese Beanspruchung gehen darf, ohne daß bleibende Verlängerung des Drahtes oder Stabes eintritt, sowie endlich die (in Prozenten ausgedrückte) bleibende Verlängerung unmittelbar vor dem Zerreißen, und mitunter auch die Querschnittsabnahme an der Zerreißungsstelle. Prinzipiell sind die Verfahren, welche zur Ermittlung dieser Größen dienen, überaus einfach. Am schwierigsten ist die Elastizitätsgrenze genau festzustellen. Man bestimmt sie entweder unter Zuhilfenahme einer Registriervorrichtung als diejenige Belastung, bei welcher die Verlängerung aufhört der Belastung proportional zu sein. Oder man gibt nach Frémont dem zu untersuchenden Probestück einen von den Enden gegen die Mitte abnehmenden Querschnitt und stellt nach dem Zerreißen fest, bis zu welcher Entfernung von der Mitte die polierte Oberfläche des Probestückes matt geworden ist, also eine bleibende Veränderung desselben stattgefunden hat. Von anderen mechanischen Eigenschaften wird z. B. die Bruchfestigkeit durch Eintreiben eines Keiles in einen Einschnitt des Probestückes, die

Biegungsfestigkeit durch Biegungsversuche unter genau definierten Bedingungen ermittelt.

Es bedarf kaum der Erwähnung, daß die Festigkeit der Legierungen gleich derjenigen der reinen Metalle in weitgehendem Maße durch die Art der Herstellung und die etwaige Bearbeitung des Materials bedingt ist. Mechanische Bearbeitung im kalten Zustande, wie Hämmern, Walzen, Ziehen, vermag die Festigkeit von Metallen und Legierungen auf mehr als das Doppelte des vor der Bearbeitung vorhanden gewesenen Betrages zu steigern; und da diese Bearbeitung ihren Einfluß am unmittelbarsten auf die Oberfläche und die ihr benachbarten Schichten äußert, so kommt auch die Gestalt und Größe des Querschnittes in Betracht. Die mechanischen Eigenschaften verschiedener Legierungen müssen daher, wenn die Ergebnisse miteinander vergleichbar sein sollen, unter Berücksichtigung der Vorgeschichte des Materials und an Probestücken von gleicher Größe und Gestalt geprüft werden.

In der Mehrzahl der Fälle zeigt sich nun, daß Zusatz eines Metalles *B* zu einem Metalle *A* die Festigkeit des letzteren steigert; die Festigkeit wächst mit der Menge an *B*, bis diese einen gewissen, je nach der Art der beiden Metalle verschiedenen Betrag erreicht hat, und sinkt bei weiterer Zunahme der Menge von *B* mitunter sehr rasch, sofern nicht *B* für sich allein eine besonders hohe Festigkeit besitzt. So besitzt z. B. nach Thurston gegossenes Kupfer eine Zugfestigkeit von 19,33 kg auf 1 qmm, gegossenes Zinn eine solche von 2,5 kg, dagegen beträgt die Zugfestigkeit einer Legierung beider Metalle bei 3,7 Proz. Sn 22,5 kg, sie erreicht bei 17,3 Proz. Sn ein Maximum von 25,5 kg, sinkt bei 18,8 Proz. Sn auf 22 kg, bei 30 Proz. Sn auf 3,9 kg, bei 42 Proz. Sn auf 1 kg, also auf einen geringeren Betrag als beim reinen Zinn; und wenn auch die Zahlen von verschiedenen Beobachtern verschieden angegeben werden — z. B. findet Guillet ein Maximum von 26,3 kg bei 11 Proz. Sn — so ist doch der allgemeine Gang des Verhaltens immer derselbe. Die größte Biegungsfestigkeit tritt nach Thurston bei ungefähr demselben Zinngehalt (17,5 Proz.) ein wie das Maximum der Zugfestigkeit, die größte Druckfestigkeit zeigt sich bei 30 Proz. Sn. Auch die im vorigen Kapitel erwähnten Vorzüge der kupferreichen Aluminiumbronzen beruhen größtenteils auf einer Steigerung der Festigkeit durch den Aluminiumzusatz; schon bei 5 Proz. Al ist

die Zugfestigkeit nahezu doppelt so groß wie beim reinen Kupfer; bei 11,5 Proz. Al erreicht sie ein Maximum von 80 kg auf 1 qmm (hartgezogenes Metall), worauf sie bei größerem Al-Gehalt rasch wieder sinkt. Ähnlich, wenngleich in geringerem Maße, wirkt ein Zusatz von Zink zum Kupfer; während die Zugfestigkeit des Zinks in gegossenem Zustande nur etwa 2 kg, in gewalztem bis 15 kg pro 1 qmm beträgt, fand Mallet bei gegossenen Zink-Kupferlegierungen mit 10 bis 11,5 Proz. Zn im Durchschnitt 18,5 kg Zugfestigkeit, bei 12,7 bis 25,5 Proz. Zn durchschnittlich 20 kg, dann bei 34 bis 66 Proz. wieder nur 16 kg. Gewalzte und nach dem Walzen ausgeglühte Stäbe ergaben nach Charpy bei reinem Kupfer 21,8 kg Zugfestigkeit, bei 10,1 Proz. Zn 24,1 kg, bei 30,2 Proz. Zn 28,9 kg, bei 44,7 Proz. Zn 48 kg; darüber hinaus trat wieder eine Abnahme ein. Gold und Silber erlangen durch einen Zusatz von Kupfer gleichfalls eine größere Festigkeit; die Zugfestigkeit beträgt z. B. bei hartgezogenem reinen Silber 36 kg, bei einer Legierung aus 75 Teilen Silber mit 25 Teilen Kupfer durchschnittlich 77 kg pro 1 qmm.

Zusatz eines dritten Metalls zu einer binären Legierung kann die Festigkeit abermals erhöhen. Das auffälligste Beispiel hierfür bieten die sogenannten Spezialstähle. So betrug nach Guillet die Zugfestigkeit von Nickelstählen mit 0,120 Proz. Kohlenstoff:

bei	2	Proz. Ni	35,9	kg pro	Quadratmillimeter
"	5	" Ni	41,0	" "	"
"	10	" Ni	65,1	" "	"
"	12—15	" Ni	96,0—97,9	" "	"
"	20	" Ni	119,7	" "	"
"	25	" Ni	97,0	" "	"
"	30	" Ni	45,0	" "	"

Nickelstähle mit 0,800 Proz. Kohlenstoff zeigten schon bei geringerem Nickelgehalt eine entsprechende Steigerung der Zugfestigkeit; diese betrug

bei	2	Proz. Ni	89,0	kg pro	Quadratmillimeter
"	5	" Ni	101,2	" "	"
"	7	" Ni	83,5	" "	"
"	10	" Ni	106,0	" "	"
"	12	" Ni	83,0	" "	"
"	15	" Ni	45,5	" "	"
"	20	" Ni	56,7	" "	"
"	25	" Ni	75,2	" "	"
"	30	" Ni	79,7	" "	"

Die plötzlichen Steigerungen und Schwankungen der Festigkeit stehen mit den im vorigen Kapitel besprochenen Änderungen der Struktur im Zusammenhang.

Einen ähnlichen Verlauf wie die Zugfestigkeit zeigt, wie schon bei den Bronzen erwähnt wurde, im allgemeinen auch die Festigkeit gegenüber anderen Arten der mechanischen Beanspruchung, z. B. die für praktische Zwecke besonders wichtige Bruchfestigkeit. Mit dieser, und zwar in der Regel noch rascher als diese, steigt beim Zusatz eines Metalles *B* zu einem anderen *A* auch die Elastizitätsgrenze. Elastizitätsgrenze und Bruchfestigkeit rücken somit näher zusammen und können sogar vollständig zusammenfallen, wenn, wie dies nicht selten geschieht, bei wachsendem Zusatz an *B* das Maximum der Festigkeit schon überschritten ist, während die Elastizitätsgrenze ihr Maximum noch nicht erreicht hat. Je kleiner nun bei einem gegebenen Material das Intervall zwischen Elastizitätsgrenze und Festigkeit ist, desto leichter kann es, wenn bei einer Beanspruchung des Materials die erstere überschritten wird, dazu kommen, daß auch die Festigkeitsgrenze erreicht, der Zusammenhang des Körpers also zerstört wird. Legierungen, bei denen Elastizitätsgrenze und Festigkeit nahe beieinander liegen, sind deshalb spröde und besonders für solche Verwendungen, bei denen sie Erschütterungen ausgesetzt sind, wenig geeignet.

So fand Thurston das Verhältnis zwischen Elastizitätsgrenze und Festigkeit, das bei reinem Kupfer 0,518 beträgt, bei Bronzen mit 10 Proz. Zinn = 0,586, mit 12,5 Proz. Sn = 0,675, bei 23,7 Proz. Sn = 1,000. Bei der letzteren Legierung fallen also Elastizitätsgrenze und Festigkeit zusammen; sie ist sehr spröde und verträgt keine bleibende Formveränderung.

Sehr lehrreich sind in dieser Beziehung wiederum die Nickelstähle. Dieselben zeigen nach Guillet für verschiedene Kohlenstoff- und Nickelgehalte folgende Werte der Elastizitätsgrenze:

Proz. Ni	0,120 Proz. C	0,800 Proz. C
2	29,0	45,5
5	30,4	58,3
10	52,6	106,0
15	86,0	33,8
20	82,7	36,7
25	47,2	38,1
30	29,5	48,1

Man sieht, daß die Elastizitätsgrenze bei den Nickelstählen mit 0,120 Proz. C durch Steigerung des Nickelgehaltes zuerst erhöht und dann wieder herabgesetzt wird; bei den Stählen mit 0,800 Proz. C sind die Werte für geringere Nickelgehalte, sowie das Maximum bedeutend höher als bei 0,120 Proz. C, dann aber fällt die Elastizitätsgrenze rasch auf ein Minimum und steigt bei höherem Nickelgehalt langsam wieder an. Ein Vergleich mit der Festigkeitsgrenze ergibt ferner, daß bei 0,120 Proz. C und 15 Proz. Ni Elastizitätsgrenze und Festigkeit nahe zusammenrücken, bei 0,800 Proz. C und 10 Proz. Ni sogar vollständig zusammenfallen. Dagegen ist bei einem Nickelstahl mit 0,3 bis 0,4 Proz. C und 12 Proz. Ni, der eine besonders hohe Festigkeit (130 bis 140 kg pro 1 qmm) aufweist, die Elastizitätsgrenze zwar ebenfalls hoch (68 bis 75 kg), das Verhältnis zur Festigkeit aber doch ein sehr günstiges.

Für die technische Verwendbarkeit eines Materials ist endlich auch die Zähigkeit, gemessen durch die ohne Zerstörung des Zusammenhanges mögliche bleibende Gestaltsänderung, also bei der Beanspruchung durch Zug die bleibende Verlängerung unmittelbar vor dem Zerreißen, von wesentlicher Bedeutung, denn je größer diese Gestaltsänderung und demgemäß auch die dafür nötige mechanische Arbeit ist, desto geringer ist die Gefahr einer Zerstörung bei zu großer Beanspruchung. Je mehr nun durch wachsenden Zusatz eines Metalles *B* zu einem Metalle *A* die Festigkeit der Legierung gesteigert wird, desto näher rücken im allgemeinen, wie soeben gezeigt wurde, Elastizitätsgrenze und Festigkeit zusammen, und desto mehr neigt also die Legierung zur Sprödigkeit und sinkt ihre Zähigkeit. Auch hier bieten wiederum, wie aus folgender Zusammenstellung der (in Prozenten der ursprünglichen Länge ausgedrückten) Verlängerung von Drähten oder Stäben im Augenblick des Zerreißen hervorgeht, die kohlenstoffhaltigen Eisen-Nickellegierungen ein wertvolles Beispiel:

Proz. Ni	0,120 Proz. C	0,800 Proz. C
2	23,0	15,7
5	25,0	10,0
10	8,0	3,0
15	0,5	4,0
20	15,0	9,5
25	5,0	22,0
30	29,5	32,5

Die Anomalien bei den Nickelstählen mit 0,120 Proz. C stehen mit den Anomalien der Wärmeausdehnung in Zusammenhang.

Auch bei den Aluminiumbronzen sinkt nach Tetmajer mit wachsender Festigkeit die maximale Verlängerung von 64 Proz. bei einem Al-Gehalt von 5,5 Proz. auf 0,5 Proz. bei 11,5 Proz. Al.

In nahem Zusammenhange mit der Zähigkeit steht ferner die Geschmeidigkeit oder Dehnbarkeit, d. h. die Fähigkeit eines Materials, überhaupt weitgehende Gestaltsänderungen erleiden zu können, also sich schmieden, zu Draht ziehen, zu Blech walzen zu lassen usw., ohne daß der Zusammenhang der Teile aufgehoben wird. Neben der Zähigkeit kommen indessen für die Geschmeidigkeit auch andere Eigenschaften, wie eine niedrige Elastizitätsgrenze oder hohe Festigkeit, in Betracht; Zähigkeit und Geschmeidigkeit verlaufen keineswegs immer einander parallel. Im allgemeinen ist die Geschmeidigkeit bei den reinen Metallen am größten und wird schon durch geringe Zusätze bedeutend herabgedrückt, ja mitunter so gut wie ganz vernichtet. Bekannt ist die große Geschmeidigkeit von Gold und Silber; Legierungen dieser Metalle mit Kupfer sind zwar immer noch, aber doch in erheblich geringerem Maße geschmeidig als die reinen Metalle. Von entscheidendem Einfluß auf die Geschmeidigkeit ist übrigens die Temperatur; Bronzen, bei denen in der Kälte von der Geschmeidigkeit des reinen Kupfers so gut wie nichts mehr vorhanden ist, lassen sich, solange der Zinngehalt eine gewisse Grenze nicht überschreitet, in der Hitze noch mechanisch bearbeiten.

Die bisher betrachteten Eigenschaften dürfen bei der Beurteilung der Härte der Legierungen nicht außer acht bleiben. Man versteht unter Härte die Größe des Widerstandes, den ein Körper bleibenden Formänderungen durch äußere Kräfte, insbesondere dem Eindringen eines spitzen oder schneidenden Werkzeugs entgegensetzt, und bestimmt dieselbe in Zahlen der Mohs'schen Härteskala (Talk = 1, Steinsalz = 2, Kalkspat = 3, Flußspat = 4, Apatit = 5, Feldspat = 6, Quarz = 7, Topas = 8, Korund = 9) durch Ritzen mit Nadeln aus Materialien mit entsprechend abgestufter Härte, oder durch Messung der Breite des Striches, den eine gegebene Stahlnadel unter bestimmtem Druck in dem zu untersuchenden Material hervorbringt. Ist nun eine Legierung nicht von homogenem Gefüge, sondern ein Konglomerat verschiedenartiger Strukturbestandteile, so äußert ein jeder der-

selben bei der Härteprobe sein besonderes Verhalten, und die Anwendung besonders der ersteren Methode unter dem Mikroskop kann daher zur Differenzierung und Charakterisierung der verschiedenen Bestandteile dienen, während bei größerer mechanischer Beanspruchung ein Härtegrad zu erwarten ist, der zwischen den Härtegraden der Bestandteile liegt. Es kommt aber hier, wenn man nicht zu falschen Schlüssen gelangen will, sehr wesentlich auf die Art der Beanspruchung an. So weist Behrens darauf hin, daß Glockenbronze, die sich schwer feilen läßt und deshalb für sehr hart gilt, in Wirklichkeit nur mühsam zu feilen ist, weil sie Elastizität und ein feines Gefüge besitzt und infolgedessen unter der Feile glatt erscheint und sich nur unter Anwendung von starkem Druck tiefer ritzen läßt. Ihre wirkliche Härte liegt der des Flußspats nahe, weit unter derjenigen des Feilenstahls (6 bis 6,2). Aluminiumbronze mit 10 Proz. Al soll härter sein als gewöhnliche Bronze, nach manchen Angaben so hart wie Eisen. Die Probe durch Ritzen ergibt aber nur ungefähr den gleichen Härtegrad wie beim Messing, während die Erscheinung, daß die genannte Bronze sich langsam und mit auffallend glatter Fläche feilt, nicht auf besondere Härte, sondern auf das feine Gefüge und die große Festigkeit dieser Legierung zurückzuführen ist. Auch zwischen sogenanntem hartgezogenem Draht oder hartgewalztem Blech und demselben Material im ausgeglühten Zustand ergibt die geschilderte Härteprobe nach Behrens keine nennenswerten Unterschiede; durch das Hartziehen oder Walzen ist lediglich die Dehnbarkeit vermindert, Festigkeit und Elastizität sind erhöht, und darum gibt z. B. federhartes Messing bei der Bearbeitung auf der Drehbank dünne und eng gerollte Späne, während das gegossene Metall bei gleicher Beanspruchung tieferes Eindringen des Werkzeugs gestattet, aber mäßig gerollte und bröckelnde Späne liefert.

Eine mathematisch begründete Definition des Härtebegriffs hat zuerst Hertz gegeben. Von dieser geht Auerbachs Härtemessungsmethode aus, welche darin besteht, daß man eine aus dem zu prüfenden Stoff hergestellte Linse und eine ebene Platte aus demselben Material unter einem veränderlichen bestimmbareren Druck zusammenpreßt und die Größe der Berührungsfläche mißt. Die Härte ergibt sich dann bei spröden Körpern aus dem größten Druck, den die Flächeneinheit der Berührungsfläche ertragen

kann, bevor ein Sprung entsteht; bei plastischen Körpern, bei denen die Erhöhung des Gesamtdruckes eine entsprechende Vergrößerung der Berührungsfläche bewirkt, hat als Maß der Härte das Maximum des überhaupt pro Flächeneinheit erreichbaren Druckes zu gelten. Auf dem gleichen Prinzip wie die Auerbachsche beruht die praktisch wertvolle und viel benutzte Brinellsche Härtemessungsmethode mit gehärteten Stahlkugeln. In direktem Zusammenhang mit der Härte steht die Größe des Druckes, unter dem bei plastischen Körpern ein Fließen aus einer Öffnung von bestimmter Form und Größe stattfindet; auch die Bestimmung dieses Druckes ist daher zur quantitativen Charakteristik der genannten Eigenschaft bei plastischen Stoffen geeignet und liefert in der Tat mit den anderen beschriebenen Methoden übereinstimmende Ergebnisse.

Was nun die fragliche Eigenschaft bei den Legierungen anbelangt, so ist es bekannt, daß die Härte eines Metalls schon durch geringe Mengen in demselben gelöster Stoffe bedeutend erhöht wird. Als Beispiel sei der Stahl erwähnt, dessen Härtung auf der Bildung des Martensits, einer homogenen festen Lösung von Kohlenstoff und Eisencarbid in Eisen, beruht, ferner das elektrolytisch dargestellte Eisen, dessen große Härte mit seinem Wasserstoffgehalt verknüpft scheint. Nach Kurnakow und Zemčuzny¹⁾ nimmt bei binären Systemen, die Mischkristalle bilden, die Härte jedes Bestandteils durch Zusatz des anderen zuerst stark, dann langsamer zu; bei ununterbrochenen Mischkristallreihen wächst deshalb die Härte von beiden Seiten her bis zu einem Maximum. Sind dagegen die beiden Metalle im kristallisierten Zustande ineinander vollkommen unlöslich, so muß die Härte der Legierung in linearer Abhängigkeit von der Zusammensetzung stehen. Der erstere Fall wird durch die Messungen an Cu-Ni, Au-Ag und Au-Cu, sowie an den isomorphen Gemischen von p-Dichlorbenzol mit p-Dibrombenzol und von Chlor- und Bromsilber bestätigt; der letztere Fall findet durch die Bestimmungen von Calvert und Johnson²⁾ am System Zn-Sn eine wenigstens angenäherte Bestätigung. Bei gegenseitiger Nichtmischbarkeit der Komponenten gilt die für die Härte aufgestellte Regel allerdings

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 60, 1 (1908).

²⁾ Dinglers Polytechn. Journ. 152, 134 (1859).

nur unter der Voraussetzung, daß durch die gemeinsame Kristallisation der Strukturbestandteile des Eutektikums keine mechanische Deformation der ausgeschiedenen Körper eingetreten ist. Hat dagegen eine solche stattgefunden, so ergeben sich innere Spannungen, die eine bedeutende relative Zunahme der Bruchfestigkeit und Härte bedingen können; diese Zunahme verschwindet aber nach einer Behandlung, welche die inneren Spannungen beseitigt. Beschränkter gegenseitiger Mischbarkeit der Komponenten entspricht nach Kurnakow und Żemczużny ein Ansteigen der Härte von den Komponenten aus bis zu den Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle und lineare Beziehung zwischen Härte und Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke.

Verbindungen weisen, entsprechend dem Verlust an innerer Energie, der ihre Entstehung begleitet, nach den genannten Autoren im allgemeinen eine größere Härte auf als die härtere ihrer Komponenten. Die Härte der binären Verbindungen wächst mit dem Härtegrad der Komponenten. Ist daher in einem System zweier Metalle eine Verbindung vorhanden, so zeigt bei der Konzentration dieser Verbindung das Härte-*diagramm* einen Knickpunkt, von dem aus die Härte, je nachdem die Verbindung mit den Komponenten Mischkristalle bildet oder nicht, nach einem der vorbeschriebenen Typen variiert.

Bei den einfachen Metallen ist die Härte, wie Benedicks ¹⁾ auf Grund älterer Messungen von Bottone zeigt, der durch das Verhältnis zwischen spezifischem Gewicht und Atomgewicht ausgedrückten Atomkonzentration oder der Anzahl der Atome in der Volumeneinheit proportional. Dementsprechend faßt Benedicks die mit Lösung eines Metalls in einem anderen verbundene Härtezunahme als eine Begleiterscheinung des durch die Lösung bedingten osmotischen Druckes auf. Da nach van 't Hoff die Maximaltension eines festen Stoffes durch Auflösung eines anderen festen Stoffes in demselben verringert wird, so läßt es sich, wenn man die Härte als die zur Lostrennung von Teilchen erforderliche Arbeit auffaßt, in der Tat begreifen, daß diese Arbeit von der Maximaltension des Materials abhängt und durch Herabsetzung derselben gesteigert wird. Der osmotische Druck, der

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **36**, 529 (1901); Zeitschr. f. anorg. Chem. **61**, 181 (1909).

z. B. bei einem Stahl mit 0,9 Proz. als Carbid gelöstem Kohlenstoff unter Annahme der Formel C_2Fe_6 für das Carbid 68,9 Atm. beträgt, bringt hier eine ähnliche Wirkung hervor wie der Druck bei der Kaltbearbeitung. Es erklärt sich hiernach, daß die Steigerung der Härte und Sprödigkeit des Stahls durch Auflösung von Wolfram oder Chrom bei gleichen Mengen des ersteren Zusatzmetalls gemäß seinem niedrigeren Atomgewicht noch stärker ist als bei dem anderen, und daß die Festigkeit (die ja gewöhnlich mit der Härte parallel geht) beim Kupfer durch einen Zusatz von Aluminium noch mehr erhöht wird als durch die gleiche Menge Zinn.

Die Dichte oder das spezifische Gewicht einer Legierung läßt sich, wenn die Bestandteile weder Verbindungen noch feste Lösungen miteinander bilden, aus den für die Komponenten geltenden Werten nach der Mischungsregel berechnen. In Wirklichkeit jedoch treffen die Voraussetzungen, auf denen die Rechnung fußt, sehr häufig nicht zu und weicht deshalb die beobachtete von der berechneten Dichte ab. Insbesondere gibt sich das Vorhandensein einer Verbindung auf die schon an anderer Stelle erwähnte Weise durch eine Anomalie in der Änderung der Dichte oder ihres reziproken Betrages, des spezifischen Volumens, mit der Zusammensetzung der Legierung kund. So fand Riche für die Kupfer-Zinnlegierungen mit wachsendem Kupfergehalt eine Zunahme der Dichte, bis die Zusammensetzung der Formel $SnCu_3$ entsprach; darüber hinaus blieb die Dichte konstant. Dieses Verhalten erklärt sich ohne weiteres durch die Annahme einer Verbindung, deren Formel die bezeichnete ist und deren Dichte die der kupferärmeren Legierungen übertrifft, mit derjenigen des reinen Kupfers dagegen übereinstimmt. Nicht immer allerdings entspricht der Verbindung eine vermehrte Dichte; bei einer Reihe von Verbindungen des Aluminiums mit Metallen der Eisen- und Nickelgruppe fand Guillet nur eine sehr geringe Abweichung zwischen der theoretischen und der beobachteten Dichte, bei anderen (W_2Al , $CuAl_2$, $SbAl$ und $SbAl_{10}$) sogar eine starke, in einzelnen Fällen direkt wahrnehmbare Volumenvergrößerung durch die Entstehung der Verbindung. Folgerungen allgemeiner Natur lassen sich hier vorläufig noch nicht ziehen.

Von den Anomalien der thermischen Ausdehnung, welche als Begleiterscheinung polymorpher Umwandlungen auftreten, war

beim System Eisen-Kohlenstoff bereits die Rede. Es sei deshalb auf das dort Gesagte verwiesen.

Schmelzwärme und Umwandlungswärme kommen auf der Erkaltungs- und Erwärmungskurve, wie dies im II. Abschnitt eingehend dargelegt wurde, durch Haltepunkte zum Ausdruck. Eine quantitative Bestimmung der betreffenden Wärmemengen ist aber auf diese Weise kaum möglich, und noch weniger gelingt es, aus dem mehr oder minder steilen Abfall einer Erkaltungskurve die spezifische Wärme des erkaltenden Stoffes hinreichend genau zu ermitteln. Auch nach anderen Verfahren vorgenommene Bestimmungen der spezifischen Wärme der Legierungen haben zu wenig übereinstimmenden Resultaten geführt, aus denen sich allgemeine Folgerungen nicht gewinnen lassen. Mitunter entsprechen die nach der Mischungsregel berechneten spezifischen Wärmen den beobachteten, nicht selten weichen aber auch beide Werte voneinander ab. So fand Louguinine die spezifische Wärme einer Aluminiumbronze mit 11,3 Proz. Al geringer, Laborde diejenige der Eisen-Antimonlegierungen höher, und zwar zum Teil nicht unbeträchtlich höher, als sie der Rechnung gemäß sein sollte.

Bezüglich der Wärmeleitfähigkeit der Legierungen sind allgemeine Gesetzmäßigkeiten noch nicht aufgestellt worden; doch scheinen hier ähnliche Verhältnisse zu bestehen wie hinsichtlich der Leitfähigkeit für den elektrischen Strom. Mit dieser werden wir uns nun eingehend zu beschäftigen haben.

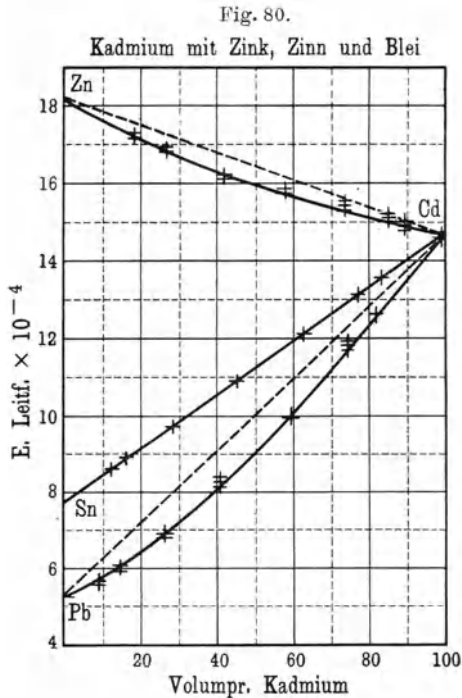
§ 2. Elektrische Leitfähigkeit ¹⁾. Durch die eingehenden Untersuchungen von Matthiessen ²⁾ ist endgültig festgestellt, daß die binären Legierungen bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit in zwei Gruppen zerfallen. Bei der einen ändert sich die Leitfähigkeit angenähert linear mit der in Volumprozenten der einen Komponente ausgedrückten Zusammensetzung, bei der

¹⁾ Die umfangreiche Literatur des Gegenstandes kann hier im einzelnen keine Erwähnung finden. Es sei diesbezüglich auf die Literaturangaben bei Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 397 (1906) und 54, 58 (1907), sowie auf die zusammenfassende Bearbeitung des Gegenstandes durch denselben Autor im Jahrb. der Radioaktivität 5, 17 (1908) verwiesen.

²⁾ Pogg. Ann. 110, 190 (1860).

anderen erleidet die spezifische Leitfähigkeit jedes der beiden Metalle durch den Zusatz schon geringer Mengen des anderen eine starke Erniedrigung und weist daher die Leitfähigkeit als Funktion der Zusammensetzung ein mehr oder minder scharf ausgeprägtes und tiefes Minimum auf. Fälle, in denen die Leitfähigkeit eine kompliziertere Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufweist, lassen sich als Kombinationen der beiden vorgenannten Typen interpretieren.

Zur ersten Gruppe gehören nach Matthiessen die Systeme Sn-Zn, Sn-Pb, Sn-Cd, Pb-Cd und Zn-Cd, die in der Folge zum Teil auch von anderen Autoren untersucht wurden. So stellt Fig. 80 nach Matthiessen die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zusammensetzung für die Systeme Sn-Cd, Zn-Cd, und Pb-Cd dar. Man erkennt, daß die Abhängigkeit bei dem ersteren eine streng lineare ist, während die Leitfähigkeiten der beiden anderen Systeme unterhalb der berechneten Werte liegen; doch be-



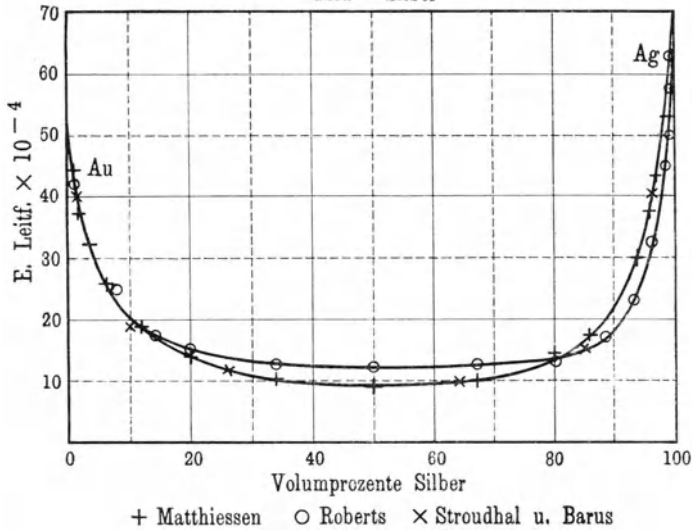
tragen die Abweichungen im allgemeinen nur wenige Prozente und sind um so geringer, je näher man den reinen Metallen kommt.

Charakteristisch ist für die genannten Systeme, daß in denselben keine Mischkristallbildung stattfindet, und man ist daher mit Le Chatelier zu der Verallgemeinerung berechtigt, daß eine angenähert lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zusammensetzung bei solchen Legierungen auftritt, die keine Mischkristalle bilden.

Stellt man statt der spezifischen Leitfähigkeit deren reziproken Betrag, den spezifischen Widerstand, als Funktion der Volumkonzentration dar, so erhält man bei den genannten Systemen ebenfalls eine angenähert lineare Abhängigkeit.

Den zweiten Typus findet man rein ausgeprägt bei binären Systemen mit vollständiger Mischbarkeit im kristallisierten Zustande, also namentlich bei den Legierungen der hochschmelzenden Metalle der Platingruppe mit den Metallen der angrenzenden Reihen Mn-Fe-Co-Ni und Cu-Ag-Au. Daß schon kleine

Fig. 81.
Gold — Silber



Zusätze zu einem reinen Metall, wenn sie in demselben gelöst sind, den Widerstand desselben beträchtlich erhöhen, ergibt sich aus den Versuchen von Matthiessen über den Einfluß verschiedener Zusätze auf die Leitfähigkeit des Kupfers, aus entsprechenden Versuchen mit den Metallen der Platingruppe, sowie aus den Beobachtungen von Benedicks, wonach die elektrische Leitfähigkeit abgeschreckter Stähle, die den Kohlenstoff gelöst enthalten, proportional zur Menge dieses letzteren und, wenn daneben auch Mangan und Silicium vorhanden sind, auch zu der in Kohlenstoffäquivalente umgerechneten Menge

dieser Elemente erniedrigt wird. Bei vollständiger Mischbarkeit im kristallisierten Zustande muß von den beiden reinen Metallen aus die gleiche Erniedrigung stattfinden. So stellt Fig. 81 die von Matthiessen, sowie von Roberts und von Stroudhal und Barus untersuchte Leitfähigkeit der Gold-Silberlegierungen dar. Die Leitfähigkeit fällt von den Werten der reinen Metalle aus zunächst fast senkrecht ab; die Senkung wird dann mit wachsender Menge des Zusatzmetalls geringer, und bei mittleren Konzentrationen wird ein sehr breites und flaches Minimum erreicht, das im vorliegenden Fall etwa ein Sechstel des nach der Mischungsregel berechneten Wertes beträgt. Dem gleichen Typus gehören die Systeme Au-Cu und Ni-Cu an, von denen das erstere nach Kurnakow und Žemčuzný, das letztere nach Roberts Austen und Kirke Rose ebenfalls, wie das vorher erwähnte System, eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bildet. Eine Darstellung des Widerstandes anstatt der Leitfähigkeit ergibt von den reinen Metallen aus zunächst ein Ansteigen, das jedoch nicht so scharf ist wie die Senkung bei der vorigen Darstellung. Dafür ist, wie Benedicks ¹⁾ hervorhebt, die Abhängigkeit des Widerstandes von der Menge des Zusatzmetalls bis zu ziemlich hohen Konzentrationen des letzteren eine nahezu lineare — es sind ähnliche Verhältnisse, wie sie bei derartigen Systemen das spezifische Volumen, nicht aber das spezifische Gewicht als Funktion der Zusammensetzung darbietet — und daher eignet sich der Widerstand besser als die Leitfähigkeit, um bei Mischkristallen die Abhängigkeit des Elektrizitätsdurchganges von der Zusammensetzung zu veranschaulichen. Von einer gewissen Konzentration an beginnt jedoch die Kurve von beiden Seiten herumzubiegen, und die beiden Zweige begegnen sich in einem bei einer mittleren Konzentration vorhandenen Maximum. Der Überschuß W_2 der Ordinaten dieser Kurve über den nach der Mischungsregel berechneten Widerstand W_1 , welcher durch die gerade Verbindungslinie zwischen den Widerstandswerten der reinen Metalle dargestellt wird, repräsentiert einen durch die Bildung der Mischkristalle bedingten Zusatzwiderstand, der sich, wie eine Berechnung für die vorhin genannten Systeme ergibt, annähert als Produkt einer Konstanten C mit den Volumenkonzen-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 61, 181 (1909).

trationen K und $100 - K$ der beiden Komponenten, also durch die Formel

$$W_2 = K(100 - K)C$$

ausdrücken läßt.

Nach dem Gesagten muß bei Systemen mit begrenzter Mischbarkeit im kristallisierten Zustande, falls nur eine einzige Mischungslücke besteht, die Leitfähigkeitskurve von den Leitfähigkeitswerten der reinen Metalle aus zunächst, wie in Fig 81, bis zu den Konzentrationen der beiden gesättigten Mischkristalle sinken und im Intervall zwischen den letzteren ähnlich wie in Fig. 80 durch eine annähernd gerade Linie dargestellt werden, die sich beiderseits mit einem scharfen Knick an die Kurvenstücke anschließt. Beispiele für diesen Typus bieten die von Matthiessen und von Schulze gemessenen Leitfähigkeiten der Systeme Bi-Sn und Bi-Pb, ferner die, allerdings nur an der Wismutseite ausführlicher studierten Systeme Bi-Au und Bi-Ag, die Systeme Al-Zn, Au-Cu, Co-Cu und Tl-Pb, für welche die thermische Untersuchung das Vorhandensein von Mischungslücken ergibt. Bei dem letztgenannten System reicht nach Lewkonja und Kurnakow und Puschin die Mischungslücke bei 0° von etwa 6 bis 23 Proz Pb, sie liegt also so nahe zur einen Komponente Tl, daß von der Seite der anderen Komponente Pb her die Leitfähigkeit bis zu einem Minimum wie in Fig. 81 abnimmt und das der Mischungslücke entsprechende geradlinige Stück ganz in den von der Tl-Seite absteigenden Kurvenast eingeschoben erscheint.

Es bedarf kaum der Erwähnung, daß bei Legierungen mit Mischkristallen einwandfreie Resultate betreffs der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen nur dann erhalten werden können, wenn bei der Herstellung des Materials durch langsame Abkühlung oder nachträgliche geeignete Erwärmung dafür gesorgt wurde, daß die Zusammensetzung der Mischkristalle auch wirklich dem Gleichgewichtszustand entspricht. Bei rascher Abkühlung finden, wie im II. Kapitel gezeigt wurde, die im Verlaufe des Kristallisationsintervalls ausgeschiedenen Kristalle von verschiedener Zusammensetzung keine Zeit, sich mit der veränderten Schmelze ins Gleichgewicht zu setzen, und dieser Mangel an Einheitlichkeit in der erstarrten Legierung muß auch auf die Leitfähigkeit von beträchtlichem Einfluß sein. Es kann daher nicht überraschen,

wenn Leitfähigkeitsbestimmungen an Drähten, bei denen die angedeutete Bedingung nicht erfüllt ist, mit den theoretischen Forderungen nicht vollkommen übereinstimmen.

Zwischen der Leitfähigkeit der Verbindungen zweier Metalle und der Leitfähigkeit der Komponenten ist noch kein gesetzmäßiger Zusammenhang erkannt. Im folgenden sind den (mit 10^9 multiplizierten) gemessenen Werten der spezifischen Leitfähigkeit einiger Metallverbindungen die nach der Mischungsregel berechneten Werte gegenübergestellt:

	gemessen	berechnet
Au Sn	9	28
Au Sn ₂	3	0
Au Sn ₄	4	15
Cu Sn	7,5	35
Cu ₃ Sn	9	48,5
Cu ₄ Sn	3	51
Cu ₃ Sb	5	48
Cu ₂ Sb	12	43
Cu Zn	32	42

Als ausnahmslose Regel hat sich lediglich gezeigt, daß die Leitfähigkeit einer Verbindung mehr oder minder unterhalb des berechneten Wertes liegt. So findet z. B. Stepanow¹⁾ für die Leitfähigkeit der Verbindung Pb Mg₂ einen 8,55 mal geringeren Betrag als für die Leitfähigkeit der schlechter leitenden Komponente, nämlich des Bleies. Eine Verbindung und eine ihrer Komponenten (oder eine andere Verbindung, falls die beiden betrachteten Metalle deren mehrere miteinander eingehen) repräsentieren nun ein binäres System, dessen Leitfähigkeit, je nachdem die Verbindung mit der betreffenden Komponente (bzw. mit der anderen Verbindung) Mischkristalle bildet oder nicht, dem in Fig. 81 oder 80 dargestellten Typus oder endlich dem gemischten Typus entspricht. Als allgemeine Folgerung ergibt sich sonach, daß die Leitfähigkeit einer Legierung den nach der Mischungsregel berechneten Wert niemals übertreffen kann.

Bezüglich des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit, definiert als prozentische Abnahme der letzteren bei Erhöhung der Temperatur von 0 auf 100°, hatte Matthiessen das Gesetz aufgestellt, daß bei jeder binären Legierung die nach

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 60, 209 (1908).

Dessa u., Legierungen.

der Mischungsregel berechnete Leitfähigkeit K_m zu der beobachteten K im gleichen Verhältnis steht wie der nach der Mischungsregel berechnete Temperaturkoeffizient P_m zu dem beobachteten P :

$$K_m/K = P_m/P \dots \dots \dots (1)$$

Da nun der in obiger Weise definierte Temperaturkoeffizient bei allen reinen Metallen (mit Ausnahme der magnetischen) ungefähr gleich groß, nämlich $= 29 \pm 2$, gefunden ist, also auch P_m bei den Legierungen den gleichen Wert hat, so ergibt sich:

$$P \cdot K_m/K = 29 \pm 2, \dots \dots \dots (2)$$

d. h. das Produkt aus dem beobachteten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einer Legierung und dem Quotienten zwischen ihrer berechneten und ihrer wirklichen Leitfähigkeit ist eine konstante Zahl.

Bei denjenigen Legierungen, die keine Mischkristalle enthalten und deren Leitfähigkeit deshalb wenigstens angenähert gleich der berechneten ist ($K = K_m$), hat hiernach der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit den gleichen Wert wie bei den reinen Metallen. Auch der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der reinen Metallverbindungen unterscheidet sich nach Guertler nur wenig von demjenigen der reinen Metalle, ist aber etwas kleiner. Bei denjenigen Legierungen dagegen, deren Komponenten unbegrenzt miteinander mischbar sind, zeigt nach obigen Gleichungen die Kurve des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit ganz den gleichen Verlauf wie die Kurve der Leitfähigkeit selbst, d. h. sie fällt beiderseits von den Werten der reinen Metalle zuerst sehr rasch, dann immer langsamer gegen ein sehr flaches Minimum ab, welches nur einen geringen Bruchteil des Temperaturkoeffizienten der reinen Metalle beträgt.

Führt man an Stelle der Leitfähigkeit den beobachteten bzw. den berechneten spezifischen Leitungswiderstand W bzw. W_m ein und setzt an Stelle des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit den als prozentische Zunahme des Widerstandes bei Temperaturerhöhung von 0° auf 100° definierten Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (was, wie Guertler hervorhebt, zwar nicht streng, aber doch sehr angenähert zulässig ist), so erhält Gleichung (1) die Gestalt

$$P W = P_m W_m \dots \dots \dots (3)$$

oder
$$\frac{W_{100} - W_0}{W_{100}} \cdot W = \frac{W_{m_{100}} - W_{m_0}}{W_{m_{100}}} W_m.$$

Nimmt man nun für W und W_m die zur Temperatur von 100° gehörigen Werte, also $W = W_{100}$ und $W_m = W_{m_{100}}$, so ergibt sich

$$W_{100} - W_0 = W_{m_{100}} - W_{m_0} \dots \dots \dots (4)$$

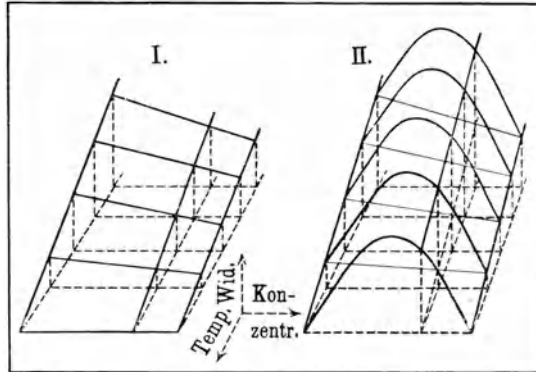
oder die absolute beobachtete Zunahme des Widerstandes mit der Temperatur ist der berechneten Zunahme gleich und läßt sich demnach, ganz wie bei den Legierungen ohne Mischkristalle, aus den für die reinen Metalle gültigen Werten berechnen.

Aus Gleichung (4) folgt ferner

$$W_{100} - W_{m_{100}} = W_0 - W_{m_0},$$

oder die Differenz zwischen dem gemessenen und dem berechneten Widerstand, d. i. der durch das Vorhandensein von Mischkristallen bedingte Zusatzwiderstand, ist von der Temperatur unabhängig.

Fig. 82.



Die dargestellten Verhältnisse sind von Guertler in den beiden Raumdiagrammen der Fig. 82 veranschaulicht, in denen die Volumkonzentrationen der Legierungen in Prozenten von 0 bis 100 horizontal, die Widerstände vertikal in der Zeichenebene, die Temperaturen normal zu dieser aufgetragen sind. Das Diagramm I bezieht sich auf die Legierungen ohne Mischkristalle, II auf diejenigen mit vollständiger Mischbarkeit der Komponenten. Natürlich gelten diese Diagramme nur für ein bestimmtes Temperaturintervall. Das bei den reinen Metallen beobachtete plötz-

liche Ansteigen des Widerstandes in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur, das sich auch bei den Legierungen wiederfinden muß, ist hier unberücksichtigt gelassen; die Verhältnisse sind im Diagramm I so dargestellt, als würde beim absoluten Nullpunkt der Nullwert des Widerstandes erreicht. Da bei den mischkristallfreien Legierungen der Widerstand bei konstanter Konzentration als linear von der Temperatur, der Widerstand bei konstanter Temperatur und ebenso der absolute Betrag der Widerstandszunahme über ein konstantes Temperaturintervall als linear von der Volumkonzentration abhängig dargestellt ist, so präsentiert sich im Diagramm I die *W-T-K*-Fläche als eine flache Schraubenfläche. Genau die gleiche Fläche kehrt auch im Diagramm II wieder, welches den Widerstand der Legierungen mit unbeschränkter Mischbarkeit der Komponenten darstellt; sie kennzeichnet hier den nach der Mischungsregel berechenbaren ursprünglichen Widerstand. Zu diesem kommt der durch das Vorhandensein der Mischkristalle bedingte Zusatzwiderstand hinzu und gibt der *W-T-K*-Fläche die Gestalt eines Tonnengewölbes. Bei Systemen mit beschränkter Mischbarkeit der Komponenten ist der obere Teil des Tonnengewölbes durch eine Fläche nach Art derjenigen des Diagramms I abgeschnitten.

An Stelle des Gesetzes von Matthiessen hat Barus ¹⁾ zwischen dem Widerstand *C* einer Legierung und ihrem Temperaturkoeffizienten γ eine Beziehung

$$C = \frac{n}{\gamma + m}$$

formuliert, worin *m* und *n* Konstanten sind, die von den Eigenschaften des in überwiegender Menge vorhandenen Metalls abhängen. Indessen stellt diese Formel die tatsächlichen Verhältnisse nur für solche Legierungen, deren Komponenten annähernd die gleiche Leitfähigkeit besitzen, oder die neben der Hauptmasse eines Metalles nur eine geringe Menge eines anderen enthalten, besser als die Matthiessensche dar. Für die Legierungen der magnetischen Metalle, besonders Eisen und Nickel, verliert allerdings auch die letztere vollständig ihre Gültigkeit; man erhält für die Konstanten *P_m* der Gleichung (1) oder (2) viel zu hohe Werte, doch darf dies nicht überraschen, da ja für diese Metalle auch im

¹⁾ Amer. Journ. of Science (3) 36, 427 (1888).

reinen Zustände der Temperaturkoeffizient (104,1 bzw. 63,4) viel höher ist als für die anderen Metalle. Dagegen gibt es Legierungen, deren Temperaturkoeffizient innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls gleich Null ist oder sogar schwach negative Werte aufweist. Hierher gehören nach Feussner und Lindeck ¹⁾ die Kupfer-Nickellegierungen (Konstantan) und die Kupfer-Mangan- und verwandten Legierungen (Manganin), die wegen dieser Eigenschaft im Verein mit dem hohen Werte des Leitungswiderstandes selbst als Material für elektrische Widerstände Verwendung finden. Die hier vorliegenden Ausnahmen von Matthiessens Regel erklären sich jedoch durch den von Blood ²⁾ und Nichols ³⁾ geführten Nachweis, daß der negative Temperaturkoeffizient durch entsprechendes Anlassen der betreffenden Legierungen in einen deutlichen positiven übergeführt werden kann. Die negativen Temperaturkoeffizienten gehören sonach nicht stabilen Zuständen an, in denen Temperaturänderungen die Art des Gleichgewichts und damit die Leitfähigkeit in ganz anderer Weise beeinflussen als unter stabilen Verhältnissen.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und ihres Temperaturkoeffizienten beim Studium der Konstitution binärer Legierungen ein wichtiges Hilfsmittel bildet. Eine Verbindung, die mit ihren Komponenten oder mit den ihrer Zusammensetzung nächststehenden anderen Verbindungen desselben Systems Mischkristalle bildet, tritt auf der Leitfähigkeitskurve durch eine scharfe nach oben gerichtete Spitze hervor, weil ja die Leitfähigkeit einer Verbindung ebenso wie diejenige eines reinen Metalles schon durch geringe mit ihr zusammenkristallisierende Zusätze stark erniedrigt wird. Fehlen Mischkristalle, so besteht die Leitfähigkeitskurve aus geradlinigen, bei der Zusammensetzung der Verbindung zusammenstoßenden Stücken, und je nach der Leitfähigkeit der Verbindung (die mit den Leitfähigkeiten der Komponenten, soweit bis jetzt bekannt ist, in keinem gesetzmäßigen Zusammenhang steht) ist hier ein nach oben oder unten gerichteter Knick vorhanden oder nicht. Dagegen unterscheidet sich eine reine Verbindung von einem unzersetzt schmelzenden Mischkristall der gleichen Zusammen-

¹⁾ Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 2, 501 (1895).

²⁾ Thesis Cornell Univ. 1889.

³⁾ Amer. Journ. of Science (3) 39, 471 (1890).

setzung mit Sicherheit durch die Form der Leitfähigkeitskurve. Auch die Grenzkonzentrationen von Mischkristallreihen, die durch eine Mischungslücke unterbrochen sind, lassen sich, besonders wenn die Lücke nicht zu klein ist, aus der Leitfähigkeitskurve in vielen Fällen mit Genauigkeit, ja mit größerer Genauigkeit als nach anderen Methoden, ermitteln. Das gleiche wie von der Leitfähigkeit gilt zumeist auch von ihrem Temperaturkoeffizienten.

Von theoretischen Gesichtspunkten aus haben Rayleigh¹⁾ und Liebenow²⁾ die Widerstandserhöhung der Legierungen durch die Annahme thermoelektrischer Kräfte an den Grenzflächen der Bestandteile zu erklären gesucht. Liebenow gelangt auf Grund seiner Theorie zu der Formel

$$C_0 (1 + \gamma t) = A_0 (1 + \alpha t) + B_0 (1 + \beta t) \quad . . . \quad (5)$$

in der C_0 den bei einer beliebigen Temperatur gemessenen Widerstand der Legierung, γ den gemessenen Temperaturkoeffizienten, A_0 den nach der Mischungsregel berechneten Widerstand, α den zugehörigen Temperaturkoeffizienten (der gleich demjenigen der reinen Metalle ist), B_0 den Zusatzwiderstand und β dessen Temperaturkoeffizienten bezeichnet. Der sekundäre oder Zusatzwiderstand B_0 selbst ist durch eine Formel

$$B_0 = \frac{\mu}{\frac{\lambda}{K} + \frac{\lambda'}{1-K}}$$

ausgedrückt, in der K und $1 - K$ die Volumanteile der beiden Komponenten, λ und λ' ihre Wärmeleitfähigkeiten bezeichnen und μ eine Konstante darstellt, welche das Quadrat der zwischen den Komponenten wirksamen thermoelektrischen Kraft enthält.

Nimmt man den Zusatzwiderstand als von der Temperatur unabhängig und demnach $\beta = 0$ an, so ergeben sich aus Gleichung (5) ohne weiteres die von Matthiessen und Vogt aufgestellten Regeln. In der Tat ist diese Gleichung dann nichts weiter als der empirische Ausdruck der von Matthiessen betreffs der Leitfähigkeit der Legierungen und ihres Temperaturkoeffizienten aufgefundenen Tatsachen, und ihre Übereinstimmung mit den letzteren kann nicht als eine Bestätigung der theoretischen

¹⁾ Nature 54, 154 (1896).

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 201 u. 217 (1897).

Voraussetzungen von Rayleigh und Liebenow angesehen werden. Gegen diese sind vielmehr von Guertler u. a. wichtige Bedenken erhoben worden; so braucht nur darauf hingewiesen zu werden, daß dieselbe dem Auftreten von Mischkristallen, welches sich als für die Widerstandserhöhung maßgebend herausgestellt hat, keine Rechnung trägt.

Nach Schenck¹⁾ läßt sich die Widerstandserhöhung im Sinne der Elektronentheorie auf zweierlei Weise erklären: Man kann annehmen, daß durch die Mischkristallbildung entweder die Zahl der in den Metallen vorhandenen freien Elektronen herabgesetzt oder daß ihre innere Reibung infolge der Anwesenheit gelöster Moleküle erhöht werde. Die letztere Annahme steht in Übereinstimmung mit der kinetischen Gastheorie, nach welcher die innere Reibung eines Gases durch Zusatz eines zweiten gesteigert wird. Andererseits jedoch sollte man nach dieser Annahme erwarten, daß die Mischkristallbildung den berechneten Widerstand um einen diesem letzteren proportionalen und nicht, wie es in Wirklichkeit der Fall ist, um einen von demselben unabhängigen Betrag vermehren würde. Eine befriedigende Erklärung der Widerstandserhöhung in Legierungen mit Mischkristallen steht noch aus.

§ 3. Der Magnetismus der Legierungen. Seit Faraday weiß man, daß alle Stoffe der Einwirkung magnetischer Kräfte unterliegen; als ferromagnetisch, d. h. stark magnetisierbar, kannte man aber nur die drei Metalle Eisen, Kobalt und Nickel. Über den Magnetismus der Legierungen dieser Metalle hat Tammann²⁾ eine zusammenfassende Arbeit veröffentlicht, deren Resultate dahin gehen, daß Verbindungen der magnetischen mit nicht ferromagnetischen Metallen, ebenso Mischkristalle, in denen das nicht ferromagnetische Metall die Rolle des Lösungsmittels spielt, nicht oder sehr wenig magnetisierbar sind, wogegen solche Mischkristalle, welche ein nicht ferromagnetisches Metall oder eine intermetallische Verbindung in einem ferromagnetischen Metall gelöst enthalten, ferromagnetische Eigenschaften besitzen, ja mitunter sogar eine höhere Suszeptibilität aufweisen, als das ferromagnetische Metall in reinem Zustande. In Legierungen, welche

¹⁾ Physikal. Zeitschr. 8, 239 (1907).

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 65, 73 (1908).

beide Arten von Mischkristallen enthalten, ändert sich der Magnetismus linear mit der Zusammensetzung. Das bisweilen beobachtete Auftreten des Magnetismus in Legierungen, die ihrer Zusammensetzung nach aus Mischkristallen der ersteren Art bestehen sollten, wäre nach Tammann damit zu erklären, daß in diesen Legierungen kein stabiles Gleichgewicht erreicht, vielmehr eine gewisse Menge des gesättigten ferromagnetischen Mischkristalles oder des freien ferromagnetischen Metalles vorhanden ist. Doch kann diese Auffassung nicht allgemein zutreffen, denn in den erwähnten Fällen erfolgt das Verschwinden und die reversible Wiederkehr des Magnetismus mitunter bei einer Temperatur, welche von der Umwandlungstemperatur sowohl des freien ferromagnetischen Metalles wie des gesättigten ferromagnetischen Mischkristalles verschieden ist. Was den Verlust der Magnetisierbarkeit bei hoher Temperatur anbelangt, so können nichtmagnetische Metalle, die in den bei hohen Temperaturen stabilen unmagnetischen Formen der ferromagnetischen Metalle unlöslich sind, auf die Temperatur, bei welcher der Magnetismus der Legierung verschwindet, keinen Einfluß ausüben. In der Regel, aber nicht immer wird durch die Auflösung eines nicht ferromagnetischen Metalles oder einer solchen Verbindung in einem ferromagnetischen Metall die Umwandlungstemperatur des letzteren erniedrigt; ja die Erniedrigung kann so weit gehen, daß von einem gewissen Prozentgehalt des nicht ferromagnetischen Bestandteils an die Mischkristalle bei gewöhnlicher Temperatur nicht magnetisierbar sind und erst bei tieferer Temperatur magnetisierbar würden.

Die von Tammann gegebene Regel betreffs der Nichtmagnetisierbarkeit der intermetallischen Verbindungen gilt nur für Verbindungen der ferromagnetischen Metalle mit Elementen streng metallischen Charakters. Zwar sind nach Friedrich¹⁾ auch in den Systemen Ni-As und Fe-As magnetisierbare Verbindungen nicht vorhanden, dagegen ist nach demselben Autor²⁾ die Verbindung Co_3As_2 stark magnetisierbar, und das gleiche gilt von den Verbindungen Fe_3P , Fe_2P , Fe_2S , Magnetisenstein usw.

Eine eigenartige Stellung bezüglich der magnetischen Eigenschaften nehmen gewisse Manganlegierungen ein, die, wie

¹⁾ Metallurgie 3, 129 (1908).

²⁾ Ebend. 5, 593 (1908).

Heusler¹⁾ entdeckte, stark ferromagnetische Eigenschaften aufweisen, obschon keine ihrer Komponenten für sich allein solche Eigenschaften besitzt. So ergibt 30 proz. Mangankupfer, mit Aluminium oder Zinn legiert, eine stark ferromagnetische Legierung. Ähnlich wie Aluminium und Zinn wirken Arsen, Antimon und Wismut; dagegen machen Kohle, Silicium und Phosphor das Mangankupfer nicht magnetisch.

Am eingehendsten untersucht sind die Mangan-Aluminiumbronzen. Die Magnetisierbarkeit derselben, deren Sättigungswert im Maximum etwa drei Fünftel derjenigen des Gußeisens beträgt, hängt bei wechselndem Aluminiumgehalt von diesem, sowie von der Menge etwa daneben vorhandener Zusatzmetalle, ferner von dem Zustande der Legierung, d. h. von ihrer thermischen und mechanischen Vorbehandlung, ab. Unmittelbar nach dem Gießen befinden sich die Legierungen in einem Zustande labilen Gleichgewichts, aus dem sie durch künstliches Altern (lange andauerndes Erhitzen auf 110°) in die stabile Modifikation mit stärkster Magnetisierbarkeit übergeführt werden. Bei hoher Temperatur verschwindet der Magnetismus der Heuslerschen Bronzen ganz ebenso wie derjenige jedes anderen Materials; die Umwandlungstemperatur steigt im allgemeinen mit dem Manganengehalt und bei Gleichheit dieses letzteren mit dem Aluminiumgehalt. So ist eine Legierung von 27 Proz. Mn, 12 Proz. Al und 61 Proz. Cu noch bei 310° magnetisierbar, während eine Legierung von 16 Proz. Mn, 8 Proz. Al und 76 Proz. Cu schon bei 160° unmagnetisch wird. Ein geringer Bleizusatz verstärkt die Magnetisierbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur, setzt aber die Umwandlungstemperatur herab; so wird die zuletzt erwähnte Legierung, falls sie etwas Blei enthält, bereits bei 60 bis 70° unmagnetisch. Mit den magnetischen Umwandlungen gehen Anomalien der thermischen Ausdehnung einher, die den beim Eisen und seinen Legierungen, besonders den Nickelstählen, auftretenden völlig analog sind.

¹⁾ Sitzungsber. d. Naturf. Ges. Marburg Juni 1903; Verh. d. phys. Ges., 5. Jahrg., S. 219 (1903). Weitere Veröffentlichungen sind: Heusler, Starck und Haupt, Verh. d. phys. Ges., 5. Jahrg., S. 220 (1903). Heusler, Richarz, Starck und Haupt, Schriften d. Naturf. Ges. Marburg (5) 13, 237 (1904). Take, Naturf. Ges. Marburg, Sitzung vom 13. August 1904; Verh. d. phys. Ges. 7, 133 (1905). Asteroth, Verh. d. phys. Ges. 10, 21 (1908). Heusler und Richarz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 61, 265 (1909).

Bronzen mit 20 Proz. oder weniger Mn und etwa 6 Proz. Al erweisen sich in der Glühhitze als schmiedbar und sind, wenn man sie nach dem Schmieden bei Rotglut in kaltem Wasser oder Quecksilber abschreckt, zunächst vollkommen unmagnetisch, erlangen aber durch längeres Verweilen in siedendem Toluol oder Xylol einen hohen Grad von Magnetisierbarkeit ohne Hysteresis oder jedenfalls mit nur sehr geringem Betrag derselben. Bei langsamem Abkühlen dagegen zeigen die Schmiedestücke schon ohne weiteres polare Eigenschaften und werden durch nachheriges Altern ungefähr ebenso stark magnetisierbar wie im vorigen Falle; dagegen ist jetzt Koerzitivkraft und Remanenz, also Hysteresis, in beträchtlichem, und zwar in um so bedeutenderem Maße vorhanden, je langsamer die Abkühlung erfolgt war. Es sind somit bei diesen Bronzen drei verschiedene Zustände möglich: ein labiler schwach ferromagnetischer, ein stark ferromagnetischer ohne Hysteresis und ein solcher mit stark ausgeprägter Hysteresis. Diese drei Zustände sind beliebig ineinander überführbar.

Bezüglich des Einflusses der chemischen Zusammensetzung gehen die Beobachtungen dahin, daß für gleichen Mangengehalt die Magnetisierbarkeit ein Maximum beträgt, wenn auf je 1 Atom Mn 1 Atom Al kommt. Dennoch halten Heusler und Richarz die ursprüngliche Annahme, daß die Magnetisierbarkeit der Mangan-Aluminiumbronzen an eine in Kupfer gelöste Verbindung von der Formel $MnAl$ geknüpft und die Stärke des Magnetismus dem Gehalt der Lösung an dieser Verbindung proportional sei, nicht mehr für zutreffend. Sie sind vielmehr der Ansicht, daß in der Verbindung $AlCu_3$, deren Existenz durch Gwyer endgültig nachgewiesen ist, das Cu isomorph durch Mn ersetzt werden kann, daß also in den fraglichen Bronzen eine Verbindung von der allgemeinen Formel Al_xM_{3x} vorhanden ist, worin M_{3x} eine isomorphe Mischung von Mn und Cu bedeutet, und daß diese Verbindung den Träger des Magnetismus bildet. Das Maximum dieses letzteren würde dann einer das Endglied der Mischungsreihe repräsentierenden, zunächst noch hypothetischen Verbindung $AlMn_3$ zukommen. In der Tat wurde schon früher erkannt, daß auch kupferfreie Mn-Al-Legierungen magnetisch sein können; andererseits wird die erwähnte Beobachtung bezüglich des Maximums der Magnetisierbarkeit für einen gegebenen Mn-Gehalt durch die geschilderte Auffassung nicht berührt.

Das Fehlen des Magnetismus in den abgeschreckten und nicht gealterten und das Vorhandensein desselben ohne Hysteresis in den nach dem Abschrecken gealterten, mit Hysteresis in den langsam abgekühlten Legierungen erklärt sich nach Richarz, wenn man die Magnetisierbarkeit komplizierteren Molekularaggregaten zuschreibt, wie sie nur bei langsamer Abkühlung oder auch aus den beim Abschrecken entstandenen kleineren Aggregaten durch den Prozeß des Alterns gebildet werden; die Hysteresis ist darauf zurückzuführen, daß größere Aggregate nur mit mehr oder minder starker Reibung den magnetischen Kräften folgen können. Der Zustand der abgeschreckten und hierauf gealterten Legierungen ist danach demjenigen vollkommen elastischer Körper vergleichbar; der Zustand der langsam abgekühlten um so mehr demjenigen unvollkommen elastischer Körper, je langsamer die Abkühlung vor sich gegangen war. Daß die geschmiedeten Legierungen im magnetischen Sinne vollkommener elastisch sein können als die nicht geschmiedeten, ist ebenfalls verständlich, weil durch das Schmieden der mit unregelmäßigen inneren Spannungen behaftete Guß durchknetet wird.

Die Hauptfrage, wieso durch das Zusammentreten gewisser, an und für sich unmagnetischer Stoffe ein magnetisches Aggregat entstehen kann, ist allerdings auch hierdurch noch keineswegs beantwortet. Um zu einer Beantwortung dieser Frage zu gelangen, bringt Guillaume¹⁾ die bereits von Faraday geäußerte Ansicht, daß die Abwesenheit der magnetischen Eigenschaften beim Chrom und Mangan nur durch die niedrige Umwandlungstemperatur dieser Metalle bedingt sei, mit der Tatsache in Beziehung, daß eine Verbindung zweier Metalle einen höheren Schmelzpunkt besitzen kann als ihre Komponenten. Guillaume nimmt an, von dem Umwandlungspunkt gelte das gleiche wie von dem Schmelzpunkt, durch die Verbindung des Mn mit Al werde der Umwandlungspunkt des ersteren so weit erhöht, daß der Magnetismus, der in dem freien Metall schon unterhalb der gewöhnlichen Temperatur verschwindet, noch beträchtlich oberhalb derselben erhalten bleibt. In ähnlicher Weise könnte auch die Steigerung der magnetischen Eigenschaften des Eisens durch geringe Zusätze von Aluminium darauf beruhen, daß diese Zusätze

¹⁾ Ind. Electr. 14, 533 (1905); Arch. des Sciences (4) 24, 381 (1907).

die Umwandlungstemperatur erhöhen und das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur weiter von jener entfernen.

Die zu Eingang dieses Paragraphen mitgeteilte Erfahrung bezüglich des Fehlens magnetischer Eigenschaften bei intermetallischen Verbindungen steht mit dieser Auffassung nicht in Widerspruch, da es sich ja dort um Verbindungen solcher Metalle handelt, die bei gewöhnlicher Temperatur magnetisch sind. Eine Stütze derselben bildet dagegen die schon von Heusler erkannte, auch von Binet du Jassonneix ¹⁾ und von Wedekind ²⁾ konstatierte Magnetisierbarkeit binärer Verbindungen des Mangans mit verschiedenen Elementen teils metallischen, teils ausgesprochen nichtmetallischen Charakters. Nach Wedekind zeigt das Manganborid MnB starken Ferromagnetismus und sogar einen gewissen Grad von Remanenz, während das Borid MnB_2 wahrscheinlich nicht magnetisch ist. Noch stärker temporär magnetisch als MnB ist das Antimonid $MnSb$, wesentlich schwächer ein anderes Antimonid, Mn_2Sb . (Auch die Phosphide, Mn_5P_2 und Mn_3P_2 , sind ziemlich stark ferromagnetisch. Nach Th. Veit sind Mangansulfid und Tellurid ebenfalls magnetisch. Von den Mangannitriden, Mn_3N_2 , Mn_5N_2 und Mn_7N_2 , ist das erste nicht, das zweite schwach magnetisch, das dritte ist relativ stark magnetisch und zeigt einen gewissen Grad von Remanenz.)

Der Ferromagnetismus gibt sich hiernach nicht nur als eine atomistische Eigenschaft zu erkennen, wie bei den Metallen Fe, Ni und Co, sondern auch als eine molekulare. Indessen gehören die Elemente, die als solche oder in Gestalt gewisser Verbindungen magnetisch sind, einer ganz bestimmten Stelle des periodischen Systems an.

§ 4. Elektrolytische Lösungstension und elektromotorische Kraft. Bei der Berührung eines Metalles mit einer Flüssigkeit (Wasser, Salzlösung) tritt nach der durch Nernst begründeten Auffassung eine als elektrolytische Lösungstension bezeichnete Kraft in Wirksamkeit, welche die Teilchen des Metalles in Gestalt positiv elektrisch geladener Ionen in die Flüssigkeit zu treiben strebt. Infolgedessen nimmt die Flüssigkeit eine

¹⁾ Compt. rend. **142**, 1336 (1906).

²⁾ Chem. Ber. **40**, 1259 (1907); Zeitschr. f. phys. Chem. **66**, 614 (1909).

positive, das Metall eine negative Ladung an, und zwischen beiden entsteht eine Potentialdifferenz, welche, wenn die Flüssigkeit nicht chemisch auf das Metall einwirkt, schon durch den Eintritt einer überaus geringen, chemisch nicht nachweisbaren Menge des Metalles in die Flüssigkeit einen Grenzwert erlangt, bei dem sie der Lösungstension das Gleichgewicht hält, mithin die Abgabe weiterer Ionen vom Metall an die Flüssigkeit verhindert. Die Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit liefert also ein Maß für die elektrolytische Lösungstension des ersteren gegenüber der letzteren; von zwei Metallen mit verschiedenen großen Lösungstensionen stellt dasjenige mit dem größeren Betrag derselben das unedlere dar. Wie man sich nach dieser Auffassung die Lösung eines Metalles in einer Säure unter Wasserstoffentwicklung oder den analogen Prozeß der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes zu denken hat, braucht hier nicht erörtert zu werden; es sei vielmehr als Flüssigkeit ein indifferenten Elektrolyt vorausgesetzt.

Wird nun in einen solchen anstatt eines einfachen Metalles eine binäre Legierung eingetaucht, so muß, wie Herschkowitsch ¹⁾ theoretisch gezeigt hat, bei völliger Nichtmischbarkeit der Komponenten das Potential stets dasjenige des unedleren Metalles sein, während bei vollständiger gegenseitiger Löslichkeit das Potential mit der Zusammensetzung kontinuierlich, ohne Maxima oder Minima, zwischen den Potentialwerten der reinen Komponenten variieren muß. Bei beschränkter gegenseitiger Löslichkeit der Komponenten besteht das System, wenn die Zusammensetzung der Legierungen innerhalb der Mischungslücke liegt, aus zwei Phasen; jedem Bestandteil kommt aber nach Gibbs in beiden Phasen ein und derselbe Potentialwert zu, und daher hat das Potential der Legierung innerhalb der Mischungslücke einen konstanten, von der Zusammensetzung unabhängigen Wert, der geringer ist als der Potentialwert des unedleren der beiden Metalle. Ist nur eine der beiden Phasen vorhanden, so variiert das Potential mit der Zusammensetzung derselben kontinuierlich zwischen dem bezeichneten konstanten Wert und demjenigen des im Überschuß vertretenen Metalles. Bilden endlich die beiden Metalle miteinander eine Verbindung, so entspricht, solange neben

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 27, 123 (1898).

dieser noch das unedlere Metall im Überschuß vorhanden ist, der Verlauf des Potentials einem der vorher betrachteten Fälle; bei der Zusammensetzung der Verbindung erleidet das Potential eine unvermittelte Änderung.

Bigl¹⁾ benutzte die Methode der Bestimmung der elektromotorischen Kraft zur Untersuchung der Kadmiumamalgame und fand die mit dieser Methode gewonnenen Resultate in vollkommener Übereinstimmung mit den Aussagen des Schmelzdiagramms; insbesondere ließ sich auf diese Weise die beschränkte Mischbarkeit beider Komponenten und der Verlauf ihrer Mischungskurve mit Sicherheit verfolgen. Einwendungen, die gegen einzelne Resultate von Bigl erhoben wurden, haben sich als unbegründet herausgestellt. Von besonderer Bedeutung ist jedoch das elektromotorische Verhalten der intermetallischen Verbindungen. Auf dasselbe läßt sich im Grunde auch die ebenfalls zur Untersuchung der Legierungen benutzte Tatsache zurückführen, daß solche Verbindungen gegen Säuren widerstandsfähiger zu sein pflegen als die leichter angreifbaren Komponenten. Die Existenz der Verbindungen $ZnSb_2$, Zn_4Ag , Zn_2Cu , $SnAg_4$ und $SnCu_3$ hat Herschkowitsch²⁾ mit Hilfe von Potentialmessungen festgestellt oder bestätigt; ausgedehnte Untersuchungen vermittelst der gleichen Methode hat ferner Puschin³⁾ angestellt. Die von letzterem gefundenen Metallverbindungen und ihre Formeln decken sich allerdings nur zum Teil mit den durch die thermische Analyse oder auf anderen Wegen gefundenen. Bedenkt man aber, daß bei der thermischen Untersuchung mit geringer Wärmetönung verbundene oder sehr langsam verlaufende Umwandlungen leicht übersehen werden können, so wird man jede, wie die vorliegende auf einwandfreien theoretischen Grundlagen beruhende Methode zum Studium der Legierungen willkommen heißen und für ihre Ergebnisse neben denjenigen des thermischen und des metallographischen Verfahrens und zur Kontrolle desselben die gebührende Berücksichtigung beanspruchen müssen.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 641 (1902).

²⁾ Ebend. **27**, 123 (1898).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 1 (1907).

ALPHABETISCHES REGISTER.

In dieses Verzeichnis sind nur die im Text (ausschließlich der Tabelle zu S. 125) berücksichtigten Legierungen, und zwar der Regel nach jede nur einmal in der alphabetischen Reihenfolge ihrer Komponenten, sowie die Strukturbestandteile der Legierungen und die als solche erwähnten Metallverbindungen aufgenommen.

Aluminium-Antimon 177, 187.
Aluminiumbronzen 168, 177, 179, 183, 184, 188.
Aluminium-Chrom 177, -Eisen 177, -Kobalt 177, -Kupfer 168, 179, 187, 202, -Magnesium 116, -Mangan 201, 202.
Aluminium-Manganbronzen 201.
Aluminium-Natrium 100, -Nickel 177, -Silicium 88, -Thallium 100, -Wolfram 187, -Zink 88, 95, 192.
Antimon-Blei 87.
Antimon-Blei-Kupfer 132, -Blei-Zinn 132.
Antimon-Gold 107, -Kupfer 102, 177, 193.
Antimon-Kupfer-Zinn 132.
Antimon-Magnesium 102, -Natrium 104, -Nickel 119, -Silber 96, -Wismut 92, 99, -Zink 102, 206.
Antimon-Zinn-Zinn 132.
Arsen-Eisen 200, -Kobalt 200, -Nickel 200.
Austenit 145.
Blei-Chrom 99, -Eisen 100, -Gold 113, -Kadmium 189, -Kupfer 99, 102, -Magnesium 102, 193.
Blei-Magnesium-Zinn 135.
Blei-Nickel 99, -Silber 88, -Silicium 100, -Thallium 192, -Wismut 192.
Blei-Wismut-Zinn 129.
Blei-Zinn 88, 96, 189.
Böhlerstahl 159.
Bronzen 161, 179, 183, 184.
Chromstahl 159, 187.
Chrom-Wolframstahl 159.

Eisencarbid 141.
Eisen-Gold 96, -Kohlenstoff 137, 138.
Eisen-Kohlenstoff-Mangan 159, -Kohlenstoff-Nickel 152.
Eisen-Kupfer 98, -Phosphor 200, -Schwefel 200, -Silicium 118, -Vanadin 93, -Wismut 100.
Ferrit 140.
Flußeisen 138.
Glockenbronze 184.
Gold-Kadmium 114, -Kupfer 88, 96, 180, 183, 185, 191, 192, -Nickel 96, -Palladium 90, -Platin 90, -Silber 89, 185, 190, 191, -Thallium 88, -Wismut 96, 192, -Zink 116, -Zinn 113, 193.
Graphit 145.
Hardenit 145.
Heuslersche Bronzen 200.
Kadmiumamalgam 206.
Kadmium-Kupfer 111, 114, -Natrium 104, -Zink 88, 189, -Zinn 189.
Kalium-Magnesium 100.
Kobalt-Kupfer 98, 192, -Wismut 99.
Konstantan 197.
Kupfer-Kupferoxydul 177, -Magnesium 106, -Mangan 93, 197, 201, -Nickel 93, 185, 191, 197, -Palladium 90, -Phosphor 177, -Platin 90, -Silber 88, 96, 180, 183, -Thallium 99, -Wismut 89, 102, -Zink 170, 180, 181, 193, 206, -Zinn 102, 161, 177, 179, 187, 193, 206.

- M**agnalium 117.
Magnesium-Natrium 99, -Silicium 102, -Thallium 102, -Wismut 102, -Zink 102, -Zinn 102.
Magneteisenstein 200.
Mangan-Aluminiumbronzen 201.
Mangan-Antimonid 204.
Manganin 197.
Mangankupfer 197, 200.
Mangan-Nitrid 204, -Phosphid 204.
Mangan-Silber 99.
Manganstahl 159.
Mangan-Sulfid 204, -Tellurid 204.
Martensit 145.
Messing 175, 180, 184.
Molybdänstahl 159.
- N**atrium-Wismut 109.
Nickel-Silber 99.
Nickelstahl 152, 180, 181, 182.
Nickel-Thallium 99, -Zinn 102.
- P**alladium-Silber 90.
Perlit 141, -körniger 143, -lamellarer 143.
- R**oheisen, graues 139, 145, halbiertes 145, weißes 145.
- S**chmiedeeisen 138.
Schweißeisen 138.
Silber-Silicium 96, -Wismut 192, -Zink 206, -Zinn 206.
Silicium-Thallium 101, -Zinn 89.
Sorbit 143.
Spezialstahle 151.
Spiegeleisen 139.
Stahl 138, 185, 187, eutektischer 141, hypereutektischer 141, hypoeutektischer 141.
- T**ellur-Wismut 102.
Temperkohle 145.
Thallium-Zink 99.
Troostit 144.
- W**ismut-Zink 99, -Zinn 88, 192.
Wolframstahl 159, 187.
- Z**ementit 141.
Zink-Zinn 88, 185, 189.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Lehrbuch der Physik.

Von

Andrew Gray.

Autorisierte deutsche Ausgabe von

Felix Auerbach,

Professor an der Universität Jena.

Erster Band:

Allgemeine und spezielle Mechanik.

Mit 400 Abbildungen. Preis geh. *M* 20.—, geb. *M* 21.—.

Fortschritte der Physik: Das Buch beginnt mit den elementarsten Dingen in breitester, für den Lernenden geeignetster Darstellung und steigt bis zu den höchsten Höhen moderner Wissenschaft hinauf. Es umfaßt die Erfahrungswissenschaft und die Theorie in gleicher Weise und behandelt die letztere, unter Heranziehung allgemeiner und geometrischer Methoden, so elementar wie möglich. Mathematische Schwierigkeiten werden nirgends aufgesucht, sondern nach Möglichkeit vermieden. Außerdem macht das Buch den deutschen Leser mit der spezifischen englischen Denk- und Darstellungsweise bekannt. — Der Inhalt des ersten Bandes gliedert sich in folgende Kapitel: 1. Längenmessung und Zeitmessung; 2. Kinematik oder Geometrie der Bewegung; 3. Dynamik; 4. Arbeit und Energie; 5. Allgemeine dynamische Theorien; 6. Statik materieller Systeme; 7. Graphische Statik; 8. Gleichgewicht einer Kette oder einer biegsamen Schnur; 9. Hydrostatik und Hydrodynamik; 10. Spezielle Statik der Flüssigkeiten und Gase; 11. Allgemeine Gravitation, Potentialtheorie; 12. Astronomische Dynamik; 13. Gravitationskonstante und mittlere Erddichte; 14. Die Gezeiten (Ebbe und Flut); 15. Elastizität; 16. Kapillarität; 17. Messungen und Instrumente.

Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure: Der Übersetzer hat sich ein wirkliches Verdienst erworben, indem er das vorliegende Lehrbuch dem deutschen Leser zugänglich gemacht hat. Ich stehe nicht an, dieses Lehrbuch für das beste mir bekannte zu erklären. Ausgezeichnet gefallen hat mir zum Beispiel die Kinematik, und in dieser besonders die Behandlung des dritten Newtonschen Satzes. Noch nirgendwo habe ich ein Eingehen auf die Schwierigkeiten dieses Gesetzes gefunden, die wahrlich nicht klein sind, da auch H. Hertz sie empfunden hat.