

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0519

LOG Titel: 41. Zustandsdiagramme und thermische Analyse

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

Die beiden Stoffe können in beliebiger Menge mischbar sein (*Mischungsreihe ohne Mischungslücke*) oder sie können *zwei gesättigte Mischkristalle* bilden, die miteinander im Gleichgewicht stehen und zwischen denen eine Mischungslücke besteht.

Die verschiedenen Eigenschaften der Mischkristalle, die, wie erwähnt, thermodynamisch die gleichen sind wie die von Lösungen, sind besonders von italienischen Forschern³⁶⁷⁾, dann von Metallographen untersucht worden. Das wesentliche ist, daß *durch die Auflösung* von 1 in 2 sowohl das *Potential* von 2 gegenüber reinem 2 *sinkt* (und zwar mit steigender Konzentration von 1), als auch das des gelösten 1 kleiner ist als das von reinem 1, desto mehr, je verdünnter es ist. Bei weiterem Zusatz von 1 hat der an 1 gesättigte Kristall das gleiche Potential von 1 und 2 wie der an 2 gesättigte Kristall auf der anderen Seite der Mischungslücke. Entsprechend dieser Potentialherabsetzung ist auch das Potential anderer mit dem Mischkristall im Gleichgewicht stehender Phasen kleiner, so der Dampfdruck (Nr. 44) von Salzhydratmischkristallen.³⁶⁸⁾ Ähnlich beruht auch das Mitfällen von Radioelementen mit anderen Niederschlägen weit unterhalb der Sättigungsgrenze³⁶⁹⁾ der Lösung auf Bildung von Adsorptionsschichten (Anm. 81a), denn die für das Mitfällen maßgebende Bedingung, daß das Radioelement mit dem betreffenden Anion ein schwerlösliches Salz geben muß, bedeutet wohl eine große Wärmetönung bei der Adsorption, also hohe Adsorbierbarkeit an der festen Phase.

41. Zustandsdiagramme und thermische Analyse. a) *Darstellung in Diagrammen.* Die Zustände binärer Systeme pflegt man in Diagrammen darzustellen, deren Ordinatenachse T , deren Abszissenachse der Molenbruch des Bestandteiles B im Gesamtsystem ist, so daß links bei $x = 0$ reines A , rechts bei $x = 100\%$ reines B steht. Von der Abhängigkeit von p darf man absehen. Dann zeichnet man für das Gleichgewicht zweier beliebig herausgegriffener Phasen 1 und 2 die beiden Kurven ein, die die Zusammensetzung der Phasen 1 und 2 darstellen. Durch sie zerfällt das Diagramm in solche Gebiete, die homogenen Systemen entsprechen, und in solche, die heterogenen entsprechen.

367) S. z. B. G. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908.

368) R. Hollmann, Z. f. ph. Ch. 37 (1901), p. 193.

369) K. Fajans u. P. Beer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 46 (1913), p. 3486; K. Fajans u. F. Richter, ebenda 48 (1915), p. 700; K. Fajans u. K. v. Beckerath, Z. f. ph. Ch. 97 (1921), p. 478; F. Paneth, Phys. Z. 15 (1914), p. 924; Jahrb. f. Rad. u. El. 11 (1915), p. 463; s. auch F. Mylius u. O. Fromm, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 27 (1894), p. 630.

Die letzteren liegen *zwischen* den Kurven der beiden Phasen, die sie zusammensetzen, da der Gesamtmolenbruch zwischen den Werten liegen muß, die den beiden Teilphasen zukommen. In diesem Gebiet erhält man die relative Menge der beiden Phasen folgendermaßen: Man legt durch den Punkt, der das Gesamtsystem darstellt (x_0, T_0), eine Horizontale ($T = T_0$), die die beiden Phasenkurven in zwei Punkten x_1 und x_2 schneidet; diese geben die Zusammensetzung der Phasen an, die bei T_0 im Gleichgewicht sind. Dann ist $\frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1}$ das Verhältnis der Menge von 1 zu 2, wie sofort aus der Bedeutung von x_0 folgt.

b) *Beispiel hierzu* (Fig. 8). Es stelle die obere Kurve die Zusammensetzung der Schmelze (Erstarrungskurve) dar, die untere die Zusammensetzung der Mischkristalle (Schmelzkurve), wobei so langsam gearbeitet werde, daß letztere durch Diffusion stets homogen bleiben.

Kühlen wir von der Schmelze $x = x_0$ ausgehend ab, so bleibt die Gesamtzusammensetzung dauernd x_0 , wir gehen daher auf einer vertikalen Geraden zu immer kleinerem T . Die Schmelze bleibt homogen, bis wir die Erstarrungskurve im Punkt $a = x_0$ schneiden; in diesem Moment scheiden sich die ersten Kristalle der Zusammensetzung b ab. Bei weiterem Abkühlen bleibt die Zusammensetzung des Gesamtsystems x_0 , die der Schmelze geht auf der Erstarrungskurve weiter, etwa bis x_2 , die gleichzeitige Zusammensetzung des Bodenkörpers ist x_1 , entsprechend hat die Menge des letzteren zugenommen, so daß das Mengenverhältnis zur Schmelze $\frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1}$ ist. Schneiden wir endlich die Schmelzkurve in d , so hat der Bodenkörper die Zusammensetzung x_0 , die letzten Reste der Schmelze die Zusammensetzung c .

Die Strecke $a - d$, innerhalb welcher das System bei dauernd sinkender Temperatur erstarrt, heißt das *Kristallisationsintervall*.

c) *Verhalten im eutektischen Punkt und in Extremwerten*. In einem eutektischen Punkt (Nr. 36) hat die Schmelze eine genau definierte Zusammensetzung, nicht aber der Bodenkörper, da das Gleichgewicht durch Vermehren der Menge einer reinen festen Komponente nicht geändert wird. Die Gesamtzusammensetzung des Bodenkörpers kann daher irgendeinen Wert zwischen den reinen festen Komponenten haben, die Schmelzkurve ist dort eine Horizontale durch den eutektischen Punkt der Erstarrungskurve (Fig. 6). — In Maximis oder Minimis müssen sich Erstarrungs- und Schmelzkurve berühren (Nr. 3 b).

d) *Thermische Analyse*. Ein wichtiges Hilfsmittel zur Erkenntnis der Verhältnisse bietet die von *Tammann*³⁷⁰⁾ ausgebaute *thermische Analyse*, d. h. die Verfolgung des Temperaturverlaufs bei langsamer Abkühlung (oder Erwärmung). Solange kein Übergang aus einer Phase in die andere stattfindet, haben wir einen regelmäßigen Gang der Temperatur; findet der Übergang in die andere Phase statt, so zeigt die Kurve einen *Knick*, der von der Umwandlungswärme herührt. Hinter dem Knick sinkt die Temperaturkurve weiter, aber infolge der Wärmeentwicklung weniger schnell als ohne Umwandlung. Bei denjenigen Umwandlungen, bei denen die Temperatur konstant bleibt, wo also die Umwandlung wie bei einem einheitlichen Körper stattfindet (Eutektikum oder reine Verbindung), ist die Erstarrungskurve horizontal (eutektischer Haltepunkt), bis alles erstarrt ist.

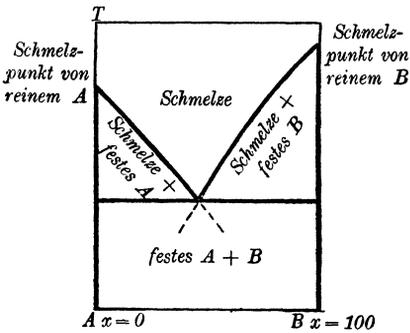


Fig. 6.

Es schließt sich also an den abfallenden Ast, sobald die Schmelze diese dem Eutektikum entsprechende Zusammensetzung erreicht hat und daher einheitlich erstarrt, das für Eutektika charakteristische horizontale Stück an. Je näher die Konzentration der Ausgangsschmelze der eutektischen liegt, desto früher tritt das ein, desto länger ist daher die „eutektische Zeit“. Durch graphische Extrapolation von beiden Seiten her läßt sich so die Konzentration im Eutektikum feststellen.

42. *Spezialausführungen hierzu (Metallographie)*.³⁷¹⁾ a) *Keine Mischkristalle und keine Verbindungen* (Fig. 6). Als feste Phasen treten die beiden reinen Stoffe auf, die Schmelzkurven sind die beiden vertikalen $x = 0$, $x = 100$, dazu kommt die Horizontale durch den eutektischen Punkt. Das Eutektikum ist zwar keine eigene Phase, hat aber doch eigene Struktur (ein fein lamellares Gefüge), so daß man evtl. durch den eutektischen Punkt eine Vertikale nach unten ziehen kann, links von welcher Eutektikum + A, rechts von der Eutektikum + B sich abscheidet.

b) *Keine Mischkristalle, aber Verbindungen* (Fig. 7). Bei der Kon-

370) G. Tammann, Z. f. anorg. Ch. 37 (1903), p. 303; 45 (1905), p. 24; 47 (1905), p. 289.

371) Außer den Lehrbüchern der Metallographie s. z. B. R. Ruer, Phys. Z. 20 (1919), p. 64; 21 (1920), p. 16, 51, 74, 102, 129. Die Systematik zuerst bei H. W. B. Roozeboom, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 385.