

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_0520

LOG Titel: 42. Spezialausführungen hierzu (Metallographie)

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

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.

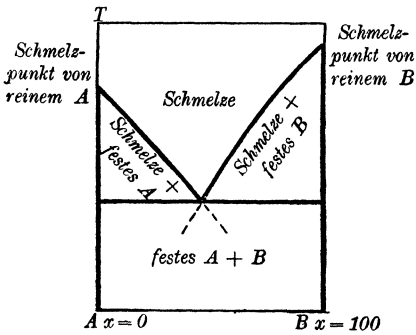


Fig. 6.

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.

zentration der Verbindung hat die Erstarrungskurve ein Maximum (Nr. 38). Links und rechts von diesem sind die Verhältnisse ganz so wie oben, es gibt einen eutektischen Punkt der Verbindung mit A , einen eutektischen Punkt der Verbindung mit B . Über die gegenseitige Höhe dieser beiden Punkte läßt sich nichts Allgemeines sagen. Die Schmelzkurven sind die Vertikalen durch reines A , reines B und die Verbindung.

Liegen mehrere Verbindungen vor, so können entweder alle Erstarrungskurven derselben voll ausgebildet sein und einfach nebeneinanderliegen (Fig. 7, wo die Verbindungen A_2B_3 und A_2B angenommen sind) — dann gibt es für je zwei in ihrer Zusammensetzung benachbarte Verbindungen

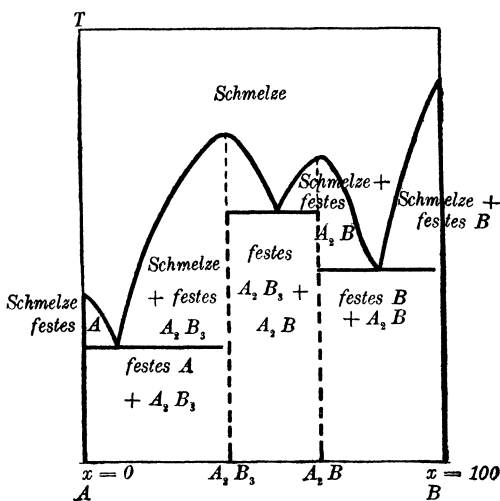


Fig. 7.

einen eutektischen Punkt, und jede Verbindung schmilzt „unzeretzt“ (d. h. ohne Abscheidung einer anderen festen Phase) — oder aber dieselben schneiden sich schon, bevor das eine Maximum voll ausgebildet ist (Nr. 38) — dann gibt es nur einen *Knickpunkt*, an welchem beide festen Phasen mit der Lösung im Gleichgewicht sind.

c) *Mischkristalle, unbeschränkte Mischbarkeit*. Hier liegen die Verhältnisse wie beim Dampfdruck vollkommen mischbarer Flüssigkeiten (Encykl. V 10, Nr. 67). Die Kurven können monoton verlaufen (Fig. 8, Typus I nach Roozeboom), Maxima (Typus II), Wendetangenten (Ia) und Minima (Typus III) haben. Der letztere Fall unterscheidet sich vom Eutektikum experimentell durch das Fehlen der eutektischen Horizontalen.

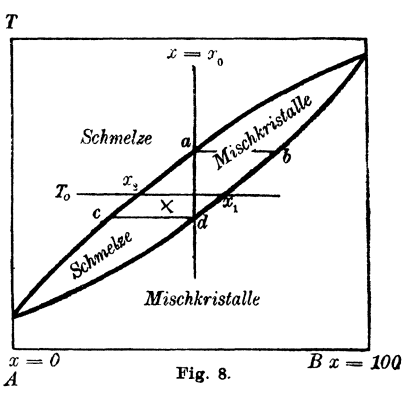


Fig. 8.

d) *Mischkristalle mit Mischungslücke* (Fig. 9 u. 10). Typus IV. Die Mischkristalle α haben, im Falle sie an B gesättigt sind, eine Konzentration, die mit der Temperatur leicht variiert (meist zunimmt). Bei größeren Mengen von B in der festen Phase haben wir ein Gemenge von Mischkristallen $\alpha + \beta$ mit steigenden Mengen

von β , je größer x wird, bis wir zu den an A gesättigten Mischkristallen β kommen.

Die Kurve, die die Zusammensetzung der Schmelze angibt, läuft kontinuierlich so wie AC in Fig. 9, solange wir nur Kristalle α haben, während sich die Zusammensetzung der Mischkristalle α längs AD ändert. Beim Auftreten von β neben α haben wir einen Tripelpunkt, hier bleibt die Zusammensetzung der Lösung konstant C , wie wir auch die relative Menge von $\alpha + \beta$ wählen, d. h. wie wir auch die Gesamtzusammensetzung der festen Phase (bei der Temperatur des Tripelpunktes) durch horizontale Verschiebung nach rechts annehmen, solange nur überhaupt α noch da ist. Erst sobald diese Phase verschwunden ist, steigt die

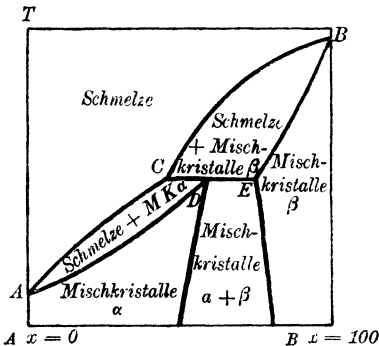


Fig. 9.

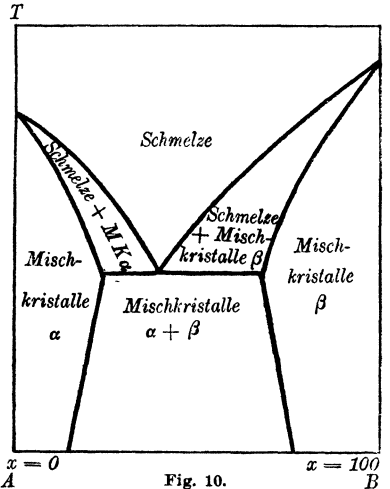


Fig. 10.

neue Gleichgewichtskurve, die ein Gleichgewicht der Schmelze mit β darstellt, mit einem Knick weiter auf (CB) , während EB die Zusammensetzung der Mischkristalle β angibt.

Typus V hat den Zipfel CA der Kurve hinaufgehoben (Fig. 10) (d. h. hier liegt im Gegensatz zum Typus IV die Zusammensetzung der Schmelze zwischen derjenigen der Mischkristalle α und β), so daß sich ein Eutektikum bildet. Am eutektischen Punkt sind die gesättigten Mischkristalle α und β gleichzeitig mit der Schmelze im Gleichgewicht, natürlich aber nicht ungesättigte. Die eutektische Horizontale geht daher nur bis zu den Sättigungskonzentrationen.

Außerdem können auch noch Maxima oder Minima auftreten, ferner Verbindungen, die mit den reinen Stoffen und untereinander Mischkristalle geben. Auch die Schmelze kann in zwei Phasen zerfallen, wenn beschränkte Mischbarkeit der flüssigen Phase besteht. Endlich können die festen Phasen beim weiteren Abkühlen Umwandlungen erleiden, was einfach eine weitere Gliederung des Diagramms in seinem unteren Teil bedeutet.

Für diese Dinge muß ebenso wie für die Behandlung der Systeme höherer Ordnung auf die zitierten Lehrbücher, ferner *Ostwald II*₃, verwiesen werden.

Die Verhältnisse bei der Verdampfung und Kondensation binärer Gemische sind ganz ähnlich; man vgl. hierfür Encykl. V 10, Nr. 67.

43. Chemische Umsetzungen zwischen einer festen und einer gasförmigen Phase. Ein System, das zwei unabhängige Bestandteile in einer festen und einer gasförmigen Phase enthält, hat 2 Freiheitsgrade, man kann also zwei der drei Größen T , p und Zusammensetzung des Gases frei wählen.

Dabei sind zwei Fälle möglich: 1. Zwei Gase treten mit den Molekülzahlen a_1 und a_2 zum festen Körper zusammen ($\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$). Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$(129) \quad a_1 \mu_1 + a_2 \mu_2 = \mu^{(s)}, \quad RT \lg \frac{C_1^{a_1} C_2^{a_2}}{C_1^0 C_2^0} = \mu^{(s)} - (a_1 \mu_1^0 + a_2 \mu_2^0).$$

Bei konstantem T ist noch $C_1 : C_2$ variabel; je größer C_1 , desto kleiner C_2 .³⁷²⁾ Sind die Gase in äquivalenten Mengen vorhanden, so verhält sich das System wie ein einkomponentiges.²⁴⁶⁾

2. Das Gas verbindet sich mit dem festen Körper zum anderen Gas ($\text{O}_2 + \text{C} = \text{CO}_2$):

$$(130) \quad a_1 \mu_1 = \mu^{(s)} + a_2 \mu_2, \quad RT \lg \frac{C_1^{a_1}}{C_2^{a_2}} = \mu^{(s)} - (a_1 \mu_1^0 - a_2 \mu_2^0).$$

Wenn C_1 steigt, steigt auch C_2 ; ist $a_1 > a_2$, so liegt das Reaktionsgleichgewicht für höheren Druck bei größerem C_2 und kleinerem C_1 .

Man kann das Gleichgewicht auch in zwei Teile zerlegen: a) Heterogenes Gleichgewicht zwischen festem Körper und seinem unzersetzten Dampf, b) homogenes Gleichgewicht zwischen den drei Gasen. Diese von *Nernst* bevorzugte Betrachtung empfiehlt sich durch ihre Anschaulichkeit. Wenn der Druck des unzersetzten Dampfes merklich ist, so ändert sich die Druckabhängigkeit in leicht ersichtlicher Weise.

Diese Verhältnisse wurden zuerst von *Horstmann* und *Gibbs* theoretisch gefunden, dann besonders von *Isambert* experimentell bestätigt.³⁷³⁾ Sie haben auch große praktische Bedeutung, da z. B. die Verbrennung fester Stoffe hergehört.

372) Siehe jedoch die noch unaufgeklärte Beobachtung von *R. Abegg*, Z. f. ph. Ch. 61 (1908), p. 455; 63 (1908), p. 623; *F. M. G. Johnson*, ebenda 61 (1908), p. 457; *A. Smits* u. *F. E. C. Scheffer*, ebenda 65 (1909), p. 70; *R. Wegscheider*, ebenda 65 (1908), p. 97; 75 (1911), p. 369; *F. E. C. Scheffer*, ebenda 72 (1910), p. 451; s. jedoch *A. Smith* u. *R. H. Lombard*, J. Am. Chem. Soc. 37 (1915), p. 38.

373) *A. Horstmann*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 2 (1869), p. 137; 4 (1871), p. 635; Lieb. Ann. Suppl. 8 (1870), p. 112; 170 (1873), p. 192; *F. Isambert*, Paris