5. Ueber vollständige Gefrierpunktscurven binärer Metalllegirungen; von A. W. Kapp.¹⁾

Historisches.

Die Schmelzerscheinungen der Metalllegirungen sind eingehend zuerst von Rudberg²⁾ untersucht. Er findet folgendes: Setzt man zu einem flüssigen Metall ein anderes hinzu, so wird dadurch der Schmelzpunkt erniedrigt. Wir haben also einen variablen Schmelzpunkt. Unterhalb dieses zeigt sich noch einer, der für alle Legirungen derselben beiden Metalle sich nicht ändert. Bei fortgesetztem Zusatz kann man es erreichen, dass der variable Schmelzpunkt so weit sinkt, bis er mit dem constanten zusammenfällt. Die betreffende Legirung zeigt also nur einen Schmelzpunkt und somit einen Erstarrungsvorgang, wie er sonst nur reinen Metallen eigentümlich ist. Rudberg findet, dass diese Legirung in einfachem Atomverhältnis der Componenten zusammengesetzt ist und nimmt an, dass sich zwischen zwei Metallen stets eine „chemische Legirung“ bildet, welcher der constante Schmelzpunkt zukommt. Ist ein Metall im Ueberschuss vorhanden, so erstarrt dieses zuerst und ruft den ersten Schmelzpunkt hervor. Schliesslich erstarrt die chemische Legirung und ruft den zweiten constanten Schmelzpunkt hervor.

E. Wiedemann³⁾ dagegen meint, dass bei dem oberen Schmelzpunkte die Erstarrung des überschüssigen Metalles nur beginnt, jedoch fort dauert bis zum unteren Fixpunkte, bei dem schliesslich das Erstarren der chemischen Legirung eintritt. Und umgekehrt beim Schmelzen wird beim unteren Fixpunkte zunächst die chemische Legirung flüssig, in der

1) Auszug aus dem zweiten Teile der gleichnamigen Dissertation. Königsberg 1901. Berichtigung: In dem Abdruck des ersten Teiles (Ann. d. Phys. 5. p. 906, Zeile 8. 1901) muss es heissen 0,8 mm statt 6,8 mm.

2) F. Rudberg, Pogg. Ann. 18. p. 240. 1830.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 3. p. 237. 1878; 20. p. 228. 1883.

sich das überschüssige Metall von Grad zu Grad in immer steigendem Maasse auflöst, bis schliesslich beim oberen Fixpunkte die gänzliche Auflösung stattfindet. Durch diese Ansicht will E. Wiedemann die Erscheinung erklären, dass die Zahlen Rudberg's und auch eigene Beobachtungen in dem ganzen Intervall zwischen den Fixpunkten eine Verzögerung der Abkühlung zeigen, dass also in dem ganzen Intervall eine Abgabe von latenter Wärme stattfindet.

Als Beweis für die molecularen Umlagerungen hat Ermann¹⁾ seine Beobachtungen über die Volumenänderung des Rose'schen Metallgemisches gedeutet. Dasselbe zeigt vor dem Schmelzen eine starke Contraction, der dann in der Nähe der Schmelztemperatur eine starke Ausdehnung folgt. Die Contraction soll einen Uebergang der Legirung in eine dichtere Modification zur Ursache haben.

Mazzotto²⁾ findet dasselbe bei den Legirungen von Darcet, Rose, Lipowitz und Wood und bestimmt sogar die zur Umlagerung verbrauchte Wärmemenge zahlenmässig.

Ganz ähnliche Erscheinungen wie bei den Metalllegirungen wurden für Gemenge von organischen Substanzen durch die Untersuchungen von Battelli und Palazzo³⁾ und die von Battelli und Martinetti⁴⁾ festgestellt.

Die aus diesen Arbeiten gewonnenen Anschauungen über die Ursache des doppelten Schmelzpunktes lassen mit Notwendigkeit folgern, dass die den niedrigsten und einheitlichen Schmelzpunkt aufweisenden Legirungen die sogenannten „chemischen Legirungen“ sein müssen, ihre Zusammensetzung daher einfachen Atomverhältnissen entsprechen muss. Diese Folgerung scheint nicht nur durch die Angaben Rudberg's bestätigt zu werden, sondern auch durch eine ganze Reihe späterer Untersuchungen. So giebt z. B. W. Roberts⁵⁾ an, dass die betreffende Silber-Kupferlegirung im Verhältniss ihrer

1) G. Ermann, Pogg. Ann. **9**. p. 557. 1827.

2) D. Mazzotto, Atti della R. Accad. di Torino **17**. p. 111. 1881.

3) A. Battelli u. L. Palazzo, Nuovo Cimento 3. Reihe **17**. p. 94. 1884.

4) A. Battelli u. M. Martinetti, Atti della R. Accad. di Torino **20**. p. 1. 1885.

5) W. Roberts, Ann. de Chim. (5) **13**. p. 11. 1878.

Atomgewichte zusammengesetzt ist. Ganz ähnliches ist für organische Gemenge gefunden worden, nur dass hier das Verhältnis des Moleculargewichtes in Frage kommt. Nach Schaffgotsch¹⁾ hat von allen Gemengen von Kaliumnitrat und Natriumnitrat dasjenige den niedrigsten Schmelzpunkt, welches von jeder Substanz gleichviel Molecüle enthält. Dasselbe gilt nach H. Courtonne²⁾ für Gemenge aus Naphtalin und Stearinsäure und nach Th. Turner³⁾ für solche aus Terpentinhydrochlorid und Terpentinmonochlorid. In neuester Zeit sind besonders von L. Vignon⁴⁾ eine ganze Reihe von Beobachtungen gleichen Resultates veröffentlicht.

So sehr auch hierdurch die Lehre von einer „chemischen Legirung“ gesichert erschien, ist man dennoch wieder von ihr zurückgekommen. Neben theoretischen Betrachtungen waren es wohl hauptsächlich die Versuche von Guthrie⁵⁾, dessen Angaben über die Zusammensetzung der einen einheitlichen Schmelzprocess aufweisenden von ihm als „eutektisch“ bezeichneten Legirungen in vollständigem Widerspruch mit denen anderer stehen. Er findet weder bei vier untersuchten eutektischen Wismutlegirungen noch bei einer grossen Reihe der entsprechenden organischen Gemenge, den sogenannten Kryohydraten, eine Abhängigkeit der Zusammensetzung von stöchiometrischen Gesetzen. Die Resultate Guthrie's werden wenigstens für die Kryohydrate von A. Miolati⁶⁾ bestätigt, welcher insbesondere die Behauptungen L. Vignons zurückweist, dann ferner von A. Dams⁷⁾, der eine Reihe von vollständigen Gefrierpunktscurven für organische Gemenge aufgestellt hat.

Die Auffassung über den ganzen Erstarrungsvorgang ist schliesslich durch die von W. Ostwald⁸⁾ gegebene Erklärungsweise sehr verfeinert worden, welcher hierzu die Gesetze der Gefrierpunktserniedrigung heranzieht.

1) F. G. Schaffgotsch, Pogg. Ann. 102. p. 293. 1854.

2) H. Courtonne, Compt. rend. 95. p. 922. 1882.

3) Th. Turner, Chem. News (5) 51. p. 133. 1885.

4) L. Vignon, Compt. rend. 113. p. 133. 1891.

5) F. Guthrie, Phil. Mag. (5) 17. p. 462. 1884.

6) A. Miolati, Zeitschr. f. physik. Chem. 9. p. 649.

7) A. Dams, Wied. Ann. 54. p. 486. 1895.

8) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. p. 1023.

Die Versuche.

Zum Studium der hier in Frage kommenden Erscheinungen schien es mir das Zweckmässigste zu sein, vollständige Gefrierpunktscurven aufzustellen. Zu den Versuchen wurden die leicht schmelzbaren Metalle Bi, Sn, Pb, Cd verwendet, besonders weil hier noch die Anwendung eines Quecksilberthermometers möglich war. Aus den angegebenen Metallen lassen sich sechs Gruppen von Legirungen bilden, nämlich BiSn, BiPb, BiCd, SnPb, SnCd, PbCd. In jeder Gruppe wurden die Metalle in neun verschiedenen von 10 zu 10 Proc. der einen Componente wachsenden Verhältnissen zusammengeschmolzen und von jeder Legirung die Erkaltungszeiten beobachtet. Indem ich mich nicht darauf beschränkte, nur die Schmelzpunkte zu bestimmen, sondern auch die dazu gehörigen Erkaltungszeiten, glaubte ich auch ein Urtheil über die Menge der bei den beiden Schmelzpunkten festwerdenden Substanzen zu bekommen. Geschmolzen wurden die Metalle in einem dünnen Eisentiegel, welcher am Ende eines langen eisernen Stabes befestigt war. Der von einem Stative gehaltene Eisenstab trug gleichzeitig an einer geeigneten Aufhängevorrichtung das Thermometer. Um das Oxydiren möglichst einzuschränken, wurde jedesmal der Inhalt des Tiegels mit einer Schicht fein pulverisirter Holzkohle bedeckt. Leider zeigte sich, dass dieses Mittel bei denjenigen Legirungen, welche Cadmium enthalten, vollständig versagte, weil dieses Metall bei Anwesenheit von Kohle noch mehr als gewöhnlich dazu neigte, in höheren Temperaturen plötzlich unter Glüherscheinungen zu oxydiren. Zum ersten Male wurde ich hierauf durch das Verhalten des Thermometers aufmerksam, dessen Quecksilberfaden infolge der im Tiegel sich entwickelnden Glut plötzlich emporschoss und beinahe das Zerspringen des Thermometers veranlasst hätte.

Jede Legirung wurde eine bestimmte Anzahl Grade über den Schmelzpunkt der schwerer schmelzenden Componente erhitzt und dann der Tiegel in eine passende, innen mit Asbest ausgekleidete Ausbohrung eines Holzklotzes versenkt und noch mit einem des Thermometers wegen getheilten Asbestdeckels zugedeckt. Hierdurch wurde einerseits die Abkühlung passend verzögert, andererseits die Bedingungen der Abkühlung in einer

für den vorliegenden Zweck genügenden Weise für jeden Erkaltungsprocess gleichartig gestaltet. Die Erkaltungszeiten wurden mit Hülfe eines Secundenpendels für ein Sinken des Thermometers um je einen Scalenteil notirt. Die Beobachtungsdaten sind für die sechs Gruppen von Legirungen in den folgenden sechs Tabellen zusammengestellt. In der ersten Columne stehen die Scalenteile¹⁾ des Thermometers. Die erste Horizontalreihe giebt die procentische Zusammensetzung der einzelnen Legirungen, die letzten zwei das besondere Verhalten der Legirung bei den beiden Schmelzpunkten; z. B. bedeuten die zu der 50 proc. Legirung der Tab. I gehörigen Zahlen der letzten Horizontalreihe, dass das Thermometer beim unteren Schmelzpunkt bis 7,60 sank, dann wieder bis 7,81 stieg und hier constant blieb. Das Thermometer war mit dem Luftthermometer verglichen worden. Die endgültigen Angaben der Schmelzpunkte, welche auch zur Construction der später folgenden Curven verwendet worden sind, beziehen sich auf das Luftthermometer.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Bei der Durchsicht der Tabellen fällt wohl zunächst der Umstand auf, dass der untere Fixpunkt nicht wie bisher angegeben für alle Legirungen derselben beiden Metalle genau der gleiche ist, sondern ebenso wie der obere Fixpunkt, wenn auch nur in sehr geringem Maasse von der Zusammensetzung der Legirung abhängt. Im Gegensatz zu dem oberen Fixpunkt steigt jedoch der untere mit wachsendem Gehalt am zweiten Metall etwas an und erreicht für die eutektische Legirung seinen höchsten Wert, um von hier bei noch stärkerem Zusatz vom zweiten Metall wieder abzufallen. Diese geringe Veränderlichkeit des unteren Fixpunktes, welche sich bei Metalllegirungen wohl wegen der Schwierigkeit einer genauen Messung hoher Temperaturen bisher der Beobachtung entzogen hat, ist bei organischen Substanzen auch in dem von mir angegebenen Sinne bereits von A. Battelli und M. Martinetti²⁾ bei einem Gemenge von Paraffin und Diphenylamin beobachtet worden.

1) 1 Scalenteil = 10 mm, 1° C. = 0,187 Scalenteile.

2) A. Battelli u. M. Martinetti, Atti della R. Accad. di Torino 20. p. 1. 1885.

Tabelle I.
Wismut-Zinnlegierungen.

Tem- peraturen	0 % Bi	10,28 Bi	20,09 Bi	30,09 Bi	40,00 Bi	50,03 Bi	60,00 Bi	70,11 Bi	80,05 Bi	90,17 Bi	100 % Bi
34—33	8	9	9	9	10	12	10	9	8	8	15
33—32	7	8	9	9	10	12	10	9	9	8	147
32—31	7	8	9	9	10	12	10	10	9	9	80
31—30	7	9	10	10	11	13	11	10	10	10	15
30—29	8	9	10	10	11	14	12	11	11	10	15
29—28	8	10	11	11	12	14	12	11	11	10	14
28—27	9	10	11	11	12	15	13	11	11	10	10
27—26	15	11	12	12	13	15	13	12	11	13	9
26—25	230	11	12	12	13	17	15	13	11	44	9
25—24	11	13	13	12	13	17	15	13	12	57	9
24—23	11	73	14	14	15	17	15	14	13	39	9
23—22	11	89	19	14	17	18	16	15	15	34	10
22—21	12	59	91	16	17	18	17	15	15	29	10
21—20	12	42	80	18	18	20	18	15	15	28	11
20—19	14	31	60	18	19	22	18	17	16	28	11
19—18	14	27	47	18	20	22	21	17	34	27	12
18—17	14	25	40	32	23	24	22	19	67	26	13
17—16	14	24	35	98	24	26	22	20	47	26	15
16—15	16	23	33	63	24	26	25	20	42	26	15
15—14	18	22	32	57	27	29	26	22	42	26	15
14—13	19	23	28	52	104	30	29	23	42	26	17
13—12	20	24	31	50	71	32	30	42	42	27	18
12—11	21	24	39	48	74	33	32	63	42	27	18
11—10	22	26	62	44	69	62	36	63	43	27	20
10—9	23	27	35	48	67	80	52	59	49	31	22
9—8	25	29	34	48	67	80	52	143	83	41	24
8—7	27	31	48	235	425	515	610	300	180	90	25
7—6	29	35	75	45	75	82	32	202	125	68	27
6—5	32	38	38	26	40	60	35	64	100	54	29
5—4	36	40	39	36	42	58	25	36	41	36	32
4—3	33	43	42	41	47	56	27	36	38	32	34
	25,7	23,3	21,30	16,9 bis 17,2	13,6	10,85		12,0	18,1	25,1	32,5
			7,00	7,5 bis 7,65	7,6 bis 7,8	7,60 bis 7,81	7,64 bis 7,88	7,70 bis 7,85	7,70	7,55	

Tabelle II.
Blei-Wismutlegirungen.

Tem- peraturen	0 % Bi	10,07 Bi	19,21 Bi	29,52 Bi	39,88 Bi	50,20 Bi	60,17 Bi	70,45 Bi	80,28 Bi	89,90 Bi	100 % Bi
44—43	7	5	6	7	7	7	9	7	7	7	—
43—42	70	5	6	6	7	7	10	7	8	7	—
42—41	6	5	7	7	7	7	10	7	8	6	—
41—40	5	6	6	6	7	8	10	7	7	7	—
40—39	5	6	7	7	8	8	10	8	8	7	—
39—38	6	6	8	8	7	8	11	8	9	7	—
38—37	6	7	7	8	7	8	11	8	9	7	—
37—36	6	38	8	8	7	9	11	8	9	8	—
36—35	6	20	3	8	8	9	11	9	9	8	—
35—34	6	18	8	8	8	10	13	9	10	8	—
34—33	7	15	9	9	9	10	12	10	10	8	15
33—32	8	13	12	10	9	10	13	10	10	9	147
32—31	7	12	24	10	9	10	13	9	11	10	80
31—30	8	12	27	11	9	11	14	10	11	10	15
30—29	8	11	23	10	10	12	15	11	12	10	15
29—28	9	10	22	10	10	12	14	11	13	10	14
28—27	9	11	20	12	11	12	16	12	13	14	10
27—26	9	10	19	12	11	13	16	12	14	125	9
26—25	10	11	18	12	12	13	17	14	14	45	9
25—24	10	11	18	13	12	14	17	14	14	37	—
24—23	10	11	17	21	12	15	19	14	17	32	9
23—22	12	12	17	32	13	15	19	15	18	30	10
22—21	12	13	18	29	14	16	20	16	27	27	10
21—20	13	12	17	29	15	17	22	17	122	26	11
20—19	14	13	19	26	15	18	23	18	51	25	11
19—18	14	14	18	27	16	19	25	19	43	24	12
18—17	15	15	20	30	17	20	26	20	38	25	13
17—16	16	16	24	44	19	21	27	21	38	25	15
16—15	17	17	22	38	45	22	29	26	40	28	15
15—14	18	18	23	36	49	23	31	52	40	27	15
14—13	19	19	22	33	45	26	34	57	40	27	17
13—12	20	20	24	32	40	26	34	57	41	28	18
12—11	23	22	25	32	40	28	37	59	43	28	18
11—10	24	23	26	32	35	30	40	58	44	30	20
10—9	25	24	28	32	36	40	46	56	45	32	22
9—8	27	27	31	33	37	62	51	55	46	34	24
8—7	29	29	34	35	39	64	72	58	50	36	25
7—6	32	29	36	37	39	67	142	83	95	81	27
6—5	34	30	37	39	40	292	505	328	212	91	29
5—4	38	32	42	43	88	80	148	57	43	40	32
4—3	39	33	45	46	39	44	50	37	40	46	34
	42,82	36,8	32,00	23,30	15,80	9,5	7,8	14,30	20,9 21,7	26,9 bis 27,5	32,50
					4,45	5,08 bis 5,43	5,9	5,8	5,8	6,0	

Tabelle III.

Cadmium-Wismutlegierungen.

Tem- peraturen	0 % Bi	8,826 Bi	19,26 Bi	30,22 Bi	40,07 Bi	50,03 Bi	60,13 Bi	70,44 Bi	80,28 Bi	89,90 Bi	100 % Bi
44—43	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
43—42	141	6	—	7	5	—	—	—	—	—	—
42—41	26	6	7	7	5	6	6	5	4	4	—
41—40	11	7	8	7	6	6	6	5	5	4	—
40—39	9	7	7	7	5	6	5	5	4	4	—
39—38	9	42	8	8	6	6	6	6	5	5	—
38—37	9	36	8	8	6	7	6	6	6	5	—
37—36	9	27	8	8	7	7	7	6	5	5	—
36—35	10	24	9	8	7	8	7	6	6	5	—
35—34	11	20	46	9	7	8	7	7	6	5	—
34—33	11	18	30	10	7	8	8	7	6	5	15
33—32	11	16	27	9	8	9	9	7	6	5	145
32—31	12	17	24	10	8	9	8	7	7	6	80
31—30	12	15	23	27	8	9	9	8	7	7	15
30—29	13	14	21	31	9	10	9	8	7	6	15
29—28	14	15	21	27	9	10	10	9	8	6	14
28—27	14	15	20	26	10	11	11	9	8	7	10
27—26	14	15	20	26	10	12	11	9	8	7	9
26—25	16	15	20	26	11	12	11	10	9	8	9
25—24	17	16	20	25	34	13	12	10	9	9	9
24—23	17	16	20	25	24	14	14	11	9	59	9
23—22	18	16	20	26	23	14	13	12	10	37	10
22—21	19	17	21	26	23	14	15	12	11	29	10
21—20	21	18	22	27	23	15	16	12	12	25	11
20—19	22	18	22	28	24	18	16	14	12	23	11
19—18	23	20	23	30	25	32	18	14	13	22	12
18—17	24	20	24	31	25	29	20	15	35	23	13
17—16	25	22	25	30	27	33	20	16	54	21	15
16—15	33	23	26	31	27	33	22	18	40	21	15
15—14	33	23	28	33	29	33	23	18	36	22	15
14—13	34	26	29	35	29	36	25	19	36	21	17
13—12	34	26	30	36	31	37	27	21	35	23	18
12—11	35	28	32	38	32	38	28	23	35	23	18
11—10	38	30	35	41	34	44	898	608	316	149	20
10—9	41	135	275	388	450	612	95	119	105	77	22
9—8	46	40	39	49	31	31	32	28	23	21	24
8—7	50	36	35	37	28	30	32	26	23	19	25
7—6	54	39	36	39	30	33	31	28	24	21	27
	42,20	38,30	34,73	30,03	24,54 bis 24,60	18,50	10,60	10,30	17,20	23,55 bis 23,57	32,50
		9,45 bis 9,65	9,84 bis 9,94	9,9 bis 10,06	9,52 bis 16,00	9,95 bis 10,11	10,03 bis 10,16		10,08 bis 10,14	10,10	

Tabelle IV.
Cadmium-Zinnlegirungen.

Tem- peraturen	0 % Sn	10,05 Sn	19,14 Sn	29,43 Sn	40,0 Sn	50,0 Sn	60,03 Sn	71,03 Sn	80,14 Sn	90,0 Sn	100 % Sn
45—44	6	7	6	6	5	5	6	5	5	5	5
44—43	7	8	7	6	5	6	6	5	6	5	6
43—42	10	9	7	7	6	6	6	5	6	5	5
42—41	130	9	7	8	6	7	7	6	6	5	5
41—40	33	8	7	7	6	7	7	6	6	6	5
40—39	19	8	8	8	6	7	7	6	7	6	6
39—38	14	9	8	8	6	7	7	6	7	6	7
38—37	13	10	9	9	7	7	8	7	7	6	6
37—36	11	10	8	9	7	8	8	8	7	7	7
36—35	11	33	8	10	8	9	8	8	8	8	7
35—34	10	44	9	10	8	9	9	8	8	7	8
34—33	10	36	10	11	8	9	9	8	9	8	8
33—32	10	30	11	12	8	10	10	9	9	8	8
32—31	10	27	14	11	8	10	10	9	9	8	9
31—30	10	25	44	13	9	11	11	10	10	9	9
30—29	11	24	41	13	9	12	12	10	10	9	9
29—28	11	24	37	13	11	12	12	10	11	10	10
28—27	12	24	36	31	10	12	12	11	11	10	10
27—26	13	22	34	59	11	13	13	11	12	11	21
26—25	13	22	31	49	12	14	14	12	12	11	126
25—24	13	22	33	45	29	14	14	13	14	12	69
24—23	12	22	32	43	42	16	14	14	14	12	22
23—22	13	21	32	43	42	15	16	14	15	14	18
22—21	15	21	32	42	40	36	17	15	16	147	15
21—20	16	22	30	41	38	56	18	15	16	74	15
20—19	17	23	31	40	37	55	19	17	17	59	16
19—18	18	23	30	40	36	51	19	19	106	48	17
18—17	19	24	32	41	36	49	77	20	87	43	18
17—16	21	24	32	42	36	48	58	20	79	40	19
16—15	22	26	193	317	372	529	700	632	307	157	20
15—14	23	101	47	50	22	30	32	25	24	24	20
14—13	24	29	30	33	24	29	28	24	24	24	21
13—12	26	27	29	30	24	30	30	25	24	24	—
	42,20	35,3	30,95	27,2	24,4	21,2	17,90	15,68 bis 15,83	18,0 bis 18,30	21,35 bis 21,73	25,70
		10,75 bis 14,97	15,0 bis 15,27	15,25 bis 15,44	15,45 bis 15,54	15,47 bis 15,59	15,40 bis 15,61	15,60	15,55 bis 15,58	15,55	

Tabelle V.
Blei-Zinnlegirungen.

Tem- peraturen	0 % Sn	10,11 Sn	20,02 Sn	30,02 Sn	39,98 Sn	50,00 Sn	60,00 Sn	71,02 Sn	80,12 Sn	89,97 Sn	100 % Sn
45—44	5	6	6	6	5	6	7	6	6	6	5
44—43	7	6	6	6	5	6	7	7	6	7	6
43—42	70	6	6	6	5	6	7	7	6	6	5
42—41	6	7	7	7	5	6	7	8	7	7	5
41—40	5	7	7	7	5	6	7	8	7	10	5
40—39	5	7	8	7	5	6	7	8	7	11	6
39—38	6	10	8	8	5	7	7	8	7	10	7
38—37	6	25	8	8	6	7	8	9	8	8	6
37—36	6	28	8	8	6	7	8	10	8	7	7
36—35	6	23	9	9	7	7	8	10	8	9	7
35—34	6	19	13	9	7	8	9	10	9	9	8
34—33	7	16	22	9	7	9	9	10	9	9	8
33—32	8	14	26	10	7	9	10	11	9	9	8
32—31	7	12	26	12	8	9	10	11	10	10	9
31—30	8	12	23	22	8	9	11	11	10	10	9
30—29	8	12	20	26	8	10	11	12	11	10	9
29—28	8	12	18	26	10	10	12	13	11	11	10
28—27	9	11	18	24	14	10	12	13	11	12	10
27—26	9	12	16	22	16	12	13	15	12	13	21
26—25	9	12	16	22	16	12	14	15	13	13	226
25—24	10	12	16	21	18	13	14	16	13	18	39
24—23	10	13	17	21	18	13	15	18	17	90	22
23—22	10	14	17	22	18	16	16	18	16	78	18
22—21	12	15	17	21	18	28	16	20	18	61	15
21—20	12	15	18	21	19	26	18	20	30	54	15
20—19	13	16	19	21	18	25	19	22	71	47	16
19—18	14	18	18	22	19	26	21	29	68	39	17
18—17	14	18	19	24	18	27	27	181	68	48	18
17—16	15	21	73	150	164	295	434	299	257	92	19
16—15	16	27	38	44	25	35	29	31	22	27	20
15—14	17	21	22	22	22	24	28	28	22	23	20
14—13	18	22	21	23	22	24	30	27	22	24	21
	42,82	37,8	33,4	30,6	27,3	21,7		17,80 bis 17,84	20,05	23,3	25,7
			16,5	16,51 bis 16,60	16,7	16,60 bis 16,71	16,60 bis 16,75	16,90	16,82	16,7	

Tabelle VI.
Blei-Cadmiumlegirungen.

Tem- peraturen	0 % Cd	9,988 Cd	20,93 Cd	31,20 Cd	40,00 Cd	49,99 Cd	60,09 Cd	70,65 Cd	80,34 Cd	90,05 Cd	100 % Cd
44—43	7	5	7	7	5	7	8	8	8	6	7
43—42	70	5	7	7	6	7	8	8	8	7	144
42—41	6	5	8	7	5	7	9	8	9	7	26
41—40	5	5	7	8	6	7	9	8	8	7	11
40—39	5	5	7	8	6	8	10	9	9	7	9
39—38	6	6	8	8	6	8	11	9	9	27	9
38—37	6	6	8	8	6	9	10	10	10	62	9
37—36	6	6	8	9	7	9	12	11	10	43	9
36—35	6	6	8	9	7	9	13	12	105	38	10
35—34	6	6	9	10	8	9	16	121	74	37	11
34—33	7	7	9	10	7	75	168	94	55	28	11
33—32	8	12	10	12	53	70	74	45	27	16	11
32—31	7	29	10	35	30	39	41	27	19	13	12
31—30	8	19	10	54	22	29	32	22	16	12	12
30—29	8	19	18	37	19	24	27	20	16	12	13
29—28	9	22	141	128	110	131	124	87	57	31	14
28—27	9	78	82	91	28	26	26	19	17	13	14
27—26	9	16	29	29	12	15	16	15	14	12	16
26—25	10	11	17	17	12	13	15	14	14	13	17
25—24	10	10	16	16	10	12	16	15	15	13	17
	42,82	32,00	29,2	31,0	32,13 bis 32,20	33,04 bis 33,12	33,80 bis 33,84	34,50	35,86	38,05	42,20
		27,00	28,25	28,28	28,38	28,40	28,45	28,47	28,43	28,23	

Zwischen Metallegirungen und den Gemengen organischer Substanzen zeigt sich hier eine wesentliche Uebereinstimmung, die noch dadurch vermehrt wird, dass auch bei den Legirungen öfters eine deutliche Unterkühlung eintritt, wie dies die in den beiden letzten Horizontalreihen der Tabellen angegebenen doppelten Zahlen erkennen lassen. Das Thermometer war jedesmal bis zu der kleineren Zahl gesunken, um dann rasch bis zu der grösseren emporzusteigen und hier seinen constanten Stand einzunehmen. Als Schmelzpunkt gilt stets die grössere der beiden Zahlen. Anfänglich glaubte ich das geringe Emporsteigen des Quecksilberfadens bei dem unteren

Schmelzpunkt durch eine Contraction der festwerdenden Legirung und ein dadurch hervorgerufenes Zusammenpressen des Quecksilbergefässes erklären zu müssen. Besondere Versuche zeigten jedoch, dass das Ansteigen des Fadens bereits dann erfolgte, als die Legirung eine breiige Consistenz angenommen hatte und noch eine vollständige Bewegung des Thermometers zuliess, sodass an ein Zusammenpressen des Gefässes noch gar nicht gedacht werden konnte.

Vergleicht man die Grösse der einzelnen Erkaltszeiten in den Tabellen miteinander, so sieht man leicht, dass hier sicher nicht zwei ausgeprägte Schmelzpunkte im Sinne Rudberg's vorliegen, sonst müssten die Erkaltszeiten zwischen den beiden Schmelzpunkten mit denen weit ausserhalb derselben dieselbe Grössenordnung besitzen, wenn sie ebenso wie diese ihrer Grösse nach nur durch die specifische Wärme bestimmt sind. Die Tabelle zeigt jedoch, dass die Erkaltszeiten zwischen den beiden Fixpunkten bedeutend grösser sind, als die ausserhalb liegenden, was nur dadurch erklärt werden kann, dass der Erstarrungsprocess und mithin das Freiwerden von latenter Wärme sich über das ganze von den beiden Fixpunkten eingeschlossene Intervall erstreckt.

Die hier angegebenen Erscheinungen werden am besten durch die von W. Ostwald angegebene Theorie des Erstarrungsvorganges erklärt. Nach diesem Forscher sind die Metalllegirungen als Lösungen aufzufassen, und zwar können wir zunächst ein Metall *A* als Lösungsmittel betrachten und zu diesem nach und nach von dem Metall *B* hinzusetzen. Dadurch wird fortgesetzt der Gefrierpunkt, wie ich jetzt den Schmelzpunkt nennen möchte, erniedrigt und zwar für geringe Concentrationen nach Maassgabe des Coppel-Raoult'schen Gesetzes. Da man aber andererseits auch von dem Metall *B* ausgehen und dies als Lösungsmittel betrachten kann, dessen Gefrierpunkt durch fortgesetzten Zusatz von *A* continuirlich erniedrigt wird, so muss jedenfalls eine Legirung existiren, in welcher ein vollständiges Gleichgewicht herrscht, d. h. bei welcher jeder Stoff mit gleichem Rechte als Lösungsmittel wie als gelöste Substanz angesehen werden kann. Daher müssen hier beide Stoffe gleichzeitig auskrystallisiren und zwar in einem der Zusammensetzung des flüssigen Gemisches ent-

sprechenden Verhältnis, da sonst das Gleichgewicht sofort gestört werden würde.

Bei der Abkühlung einer Legirung gestaltet sich nach obigem der Vorgang folgendermaassen. Die ursprüngliche Zusammensetzung der Legirung wird die Grösse der Gefrierpunktserniedrigung, d. h. den Punkt bestimmen, bei dem das Auskrystallisiren des im Ueberschuss vorhandenen Metalles stattfinden kann. Zunächst wird jedoch in den meisten Fällen eine Unterkühlung eintreten, nach deren Aufhebung sofort eine grössere Menge des überschüssigen Metalles erstarrt. Dadurch wird die zurückbleibende Masse concentrirter, der zugehörige Gefrierpunkt liegt tiefer, sodass ein weiteres Auskrystallisiren erst eintreten kann, wenn die Temperatur etwas gesunken ist. Dieser Vorgang ist schliesslich als ganz stetig anzusehen. Bei jedem Sinken des Thermometers um ein Temperaturelement kann ein Massenelement auskrystallisiren. Mit anderen Worten, die latente Wärme wird beim Erstarren von Legirungen nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in einem grösseren Temperaturintervall frei. Die Erkaltungszeiten müssen daher in diesem Intervall gegen die früheren gleichmässig vergrössert erscheinen; nur beim Beginn des ganzen Vorganges, wo eine vorausgegangene Unterkühlung das Erstarren einer grösseren Menge überschüssigen Metalles möglich machte, erscheint die Erkaltungszeit so stark vergrössert, dass dieser Punkt von Rudberg und vielen anderen als ein ausgeprägter Schmelzpunkt angesehen worden ist, während man in der That hier nur von einem Schmelzintervall sprechen kann. Wir bekommen nämlich für den Erstarrungsprocess auch nach unten hin eine Grenze, denn schliesslich wird, da zunächst immer nur die eine Componente erstarrt, das flüssige Gemisch diejenige Concentration besitzen, durch welche der oben charakterisirte Gleichgewichtszustand gegeben ist. Hier erstarren beide Componenten gleichzeitig und zwar in den Maassverhältnissen, dass die Concentration des flüssig bleibenden Anteiles sich nicht ändert. Eine weitere Erniedrigung des Gefrierpunktes kann daher nicht eintreten, wir haben hier einen wirklichen constanten Schmelzpunkt.

Sind zwei Metalle von vornherein in jenem, dem vollständigen Gleichgewicht entsprechenden Verhältnis zusammen-

gesetzt, so wird auch von vornherein der Erstarrungsprocess bei jenem tiefsten Punkte beginnen, es liegt die eutektische Legirung vor.

Die Zahlen meiner Tabellen entsprechen dieser Theorie in jedem Punkte. Die Grösse der zwischen den beiden sogenannten Schmelzpunkten liegenden Erkaltungszeiten kann nicht durch blosser Abkühlung, d. h. durch die frei werdende spezifische Wärme des Metallgemisches erklärt werden. Es muss hier notwendigerweise in dem ganzen Intervall latente Wärme frei werden. Oefters sind allerdings die Erkaltungszeiten nach unten hin nicht weit genug angeführt, um die wieder eintretende bedeutende Verminderung derselben deutlich zu kennzeichnen. Doch genügt wohl auch der Vergleich mit den oberhalb des Erstarrungsintervalles liegenden Zeiten.

Je mehr die ursprüngliche Zusammensetzung einer Legirung der der eutektischen nahe kommt, um so grösser wird der Betrag des in ihr enthaltenen eutektischen Gemenges sein. Deshalb müssen die zum unteren Fixpunkt gehörigen Erkaltungszeiten um so grösser sein, je mehr wir uns der eutektischen Legirung nähern. Auch diese Folgerung aus der Theorie wird durch die Zahlen der Tabellen zur Genüge bestätigt.

Es ist hier zu berücksichtigen, dass diese Versuche mit Metalllegirungen, welche sich über ein hochgelegenes und weit ausgedehntes Temperaturintervall erstrecken, nicht mit der Genauigkeit angestellt werden können, wie man es sonst bei Gefrierpunktsbestimmungen gewohnt ist. Insbesondere kann man die Abkühlungsgeschwindigkeit einer geschmolzenen Metallmasse wegen ihres hohen Schmelzpunktes nicht ohne ganz besonders umfangreiche Vorkehrungen in dem Maasse verringern, wie es vom Standpunkte moderner Kryoskopie wünschenswert erscheinen muss, sodass in Rücksicht hierauf die vorliegenden Versuche nur als orientirend bezeichnet werden können.

Infolge der nicht regulirbaren Abkühlungsgeschwindigkeit ist es auch unmöglich, die Unterkühlungen stets auf dasselbe bestimmte Maass zu beschränken, um die ihnen entsprechenden Konzentrationsänderungen bei der Angabe der Schmelzpunkte rechnerisch zu berücksichtigen. Eine Folge dieser Fehler-

quellen ist auch die gesetzmässige Veränderlichkeit des unteren Fixpunktes. Es ist auffallend, dass der untere Fixpunkt für die eutektische Legirung den höchsten Wert erreicht, für die anderen Legirungen derselben Componenten aber um so tiefer liegt, je mehr Ueberschuss an dem einen oder anderen Metall vorhanden ist. Diese Erscheinung erklärt sich, wenn man auf die von Nernst¹⁾ gegebene Theorie der Einstellung des Gleichgewichtes beim Gefrieren zurückgeht. Hiernach erhält man bei einer Gefrierpunktsbestimmung nur einen scheinbaren Gefrierpunkt t' , nämlich die Temperatur der gefrierenden Flüssigkeit in dem Moment, wo die Wärmemenge, welche durch Ausstrahlung verloren geht, gleich ist der Wärmemenge, welche infolge des Gefrierens frei wird. Ist t_0 die Curventemperatur, d. h. diejenige Temperatur, welcher die Lösung zustreben würde, wenn keine Wärme durch Gefrieren frei würde, so ist die Abkühlungsgeschwindigkeit gegeben durch die Gleichung von Newton $dt = K(t_0 - t) dz$. Die Erwärmungsgeschwindigkeit ist proportional der Entfernung der augenblicklichen Temperatur t vom wahren Gefrierpunkt T_0 , also $dt = K(T_0 - t) dz$. Es ist für das Folgende wichtig, dass die Constante K um so kleiner sein muss, je kleiner die gemeinsame Oberfläche der beiden reagirenden Phasen Eis und Lösung ist. Superponirt man die obigen Formeln, so kommt man zu der resultirenden Temperaturänderung

$$dt = K(T_0 - t) + \kappa(t_0 - t) dz.$$

Wird die Temperaturänderung gleich Null, so ist die augenblickliche Temperatur t gleich dem scheinbaren Gefrierpunkt t'

$$t' = T_0 - \frac{\kappa}{K}(t' - t_0).$$

Das Correctionsglied dieser Nernst'schen Gefrierpunktsformel wird gleich Null, wenn die Convergenztemperatur t_0 gleich T_0 gemacht wird. Dies war bei meinen Versuchen offenbar nicht der Fall, vielmehr liegt die Convergenztemperatur viel tiefer, sodass das Correctionsglied den wahren Gefrierpunkt wesentlich zu beeinflussen vermag. Nach dem über K

1) W. Nernst u. R. Abegg, Zeitschr. f. phys. Chemie 15. p. 681. 1894; vgl. auch F. M. Raoult, l. c. 27. p. 617. 1898.

vorher Gesagten muss diese Constante bei den einzelnen Legirungen um so kleiner sein, je geringer die Menge des ursprünglich vorhandenen eutektischen Complexes ist, d. h. je mehr Ueberschuss an einem Metall vorhanden ist. Der beobachtete scheinbare Gefrierpunkt des eutektischen Complexes t' rückt also, da hier die Correction offenbar stets negativ ist, um so tiefer, je kleiner K ist, je mehr die Zusammensetzung

Fig. 1.

Fig. 2.

der Legirung von der der eutektischen abweicht, wie es in Uebereinstimmung mit dieser Theorie meine Versuche ergeben haben.¹⁾

Um die Zusammensetzung der eutektischen Legirungen zu finden, habe ich die vollständigen Gefrierpunktcurven der sechs Legirungsgruppen aufgestellt (vgl. Figg. 1—6), indem ich in ein Coordinatennetz als Abscissen den Procentgehalt, als Ordinate die durch den Beginn der Erstarrung gegebenen Tempera-

1) Diese Erklärung der fraglichen Erscheinung verdanke ich Hrn. Dr. H. Hausrath, Assistenten am math.-phys. Institut zu Königsberg.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

turen eintrug. Ich erhalte so zwei von den Erstarrungspunkten der reinen Metalle abwärts führende Curven, deren Schnittpunkt durch seine Abscisse den Procentgehalt, durch seine Ordinate die Schmelztemperatur der eutektischen Legirung angiebt. Natürlich liegt in dem Versuch einer Reihe von Punkten eine Curve einzuzichnen, eine gewisse Willkür, sodass der auf diese Weise erhaltene Procentgehalt der eutektischen Legirung nur angenähert richtig ist. Zur Entscheidung der Frage nach der etwaigen stöchiometrischen Gesetzmässigkeit in der Zusammensetzung mussten die Gewichtsprocente in Molecularprocente umgerechnet werden, wodurch sich dann leicht feststellen liess, durch welche chemischen Symbole die angenähert gefundene Zusammensetzung sich innerhalb der durch die Beobachtungsfehler gegebenen Grenzen darstellen liess. Es zeigte sich, dass diese chemischen Symbole sich nicht immer, wie von Rudberg u. a. gefunden worden ist, durch einfache Zahlenbeziehungen auszeichnen. Ich komme hier zu demselben Resultat wie Guthrie, obwohl die von mir gefundene Zusammensetzung der eutektischen Legirung mit den Angaben Guthrie's¹⁾ bei zwei Legirungen nur angenähert, bei einer dritten gar nicht übereinstimmt. In der folgenden Tabelle ist in der zweiten Columnne die von mir gefundene gewichtsprocentische Zusammensetzung angegeben, während die dritte Columnne die entsprechenden Werte von Guthrie für die drei von diesen ebenfalls untersuchten Legirungen enthält.

SnBi	56 Proc. Bi	46,60 Proc. Bi	} nach Guthrie
PbBi	57 „ Bi	55,58 „ Bi	
CdBi	60 „ Bi	59,19 „ Bi	
CdSn	70 „ Sn		
PbSn	66 „ Sn		
PbCd	16 „ Sn		

In Anbetracht der Verschiedenheit der Resultate habe ich die eutektischen Legirungen sowohl nach dem von mir, als auch nach dem von Guthrie gefundenen Verhältniss hergestellt und einem Schmelzprocess unterworfen. Die Beobachtung der Erkalnungszeiten liess für die von mir gefundene Zusammensetzung niemals einen doppelten Schmelzpunkt (oder genauer

1) F. Guthrie, Phil. Mag. (5) 17. p. 462. 1884.

ein Schmelzintervall) erkennen. Die nach Angaben Guthrie's hergestellte Blei-Wismut erstarrte ebenfalls wie ein reines Metall. Bei der Cadmium-Wismutlegirung machte sich dicht oberhalb des eutektischen Schmelzpunktes ein zweiter Stillstand des Thermometers bemerkbar. Die Zinn-Wismutlegirung schliesslich, welche in ihrer Zusammensetzung von meinen Angaben ausserordentlich abweicht, zeigte ein ausgedehntes Schmelzintervall, woraus in Uebereinstimmung mit dem von mir gefundenen Resultat zu folgern ist, dass der Procentgehalt dieser Legirung von dem wahren gesuchten Werte weit abweicht.

Während ich auf rein synthetischem Wege durch die Festlegung der ganzen Gefrierpunktcurve zur Zusammensetzung der eutektischen Legirung gelange, benutzt Guthrie den entgegengesetzten Weg, indem er von einer beliebigen Legirung das bei einem Erkaltungsprocess am längsten flüssig bleibende Gemisch abgiesst und einer Analyse unterwirft. Diese Methode ist zwar, wenn man die von Ostwald gegebene Erstarrungstheorie voraussetzt, theoretisch richtig, trotzdem weicht der auf diesem Wege von Guthrie gefundene Wert so wesentlich von dem von mir auf synthetischem Wege erhaltenen ab, dass sich die Differenz wohl kaum durch die Verschiedenheit der benutzten Ausgangsmaterialien erklären lässt.¹⁾

Die auf Grund meiner Beobachtungsdaten angestellten Berechnungen ergaben auch die Unrichtigkeit des folgenden von Rudberg²⁾ aufgestellten Gesetzes: „In einer Legirung, deren Abkühlung regulär geschieht, enthält jedes der Metalle vom Schmelzpunkt der Legirung bis zum eigenen Schmelzpunkt gleich viel Wärme.“

Die besondere Stellung, welche die eutektische Legirung unter allen aus denselben beiden Componenten zusammengesetzten Legirungen hinsichtlich ihres Schmelzprocesses einnimmt, lässt auch auf sonstige besondere Eigenschaften derselben schliessen. So hat Charpy³⁾ in einer Abhandlung über die Constitution der eutektischen Legirungen (welche nach

1) Ich bemerke hierbei, dass die von mir benutzten Materialien in möglichster Reinheit von E. Merck in Darmstadt bezogen worden waren.

2) F. Rudberg, Pogg. Ann. 71. p. 460. 1847.

3) G. Charpy, Compt. rend. 124. p. 957. 1897.

der Methode von Guthrie hergestellt wurden), Aetzversuche an polirten Metallflächen mitgeteilt, nach denen sich die einen einheitlichen Schmelzpunkt aufweisenden Legirungen durch eine äusserst feine Structur, d. h. durch eine besonders feine Verteilung der beiden Componenten auszeichnen. Im Einklang hiermit stehen die Resultate, welche ich bei der Untersuchung der Bruchflächen fand. Es zeichnete sich die eutektische Legirung gegenüber den anderen durch ein feineres Korn aus, woraus man natürlich den Schluss auf die grössere mechanische Festigkeit ziehen kann.

Die Erforschung gewisser Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und der mechanischen Festigkeit und jenen anderen äusseren Eigenschaften, welche so manche Legirung dem Menschen unentbehrlich gemacht haben, ist nicht nur von wissenschaftlichem Standpunkte aus interessant, sondern scheint mir auch von hoher praktischer Bedeutung zu sein. Solche Beziehungen können in Zukunft je nach dem Grade ihrer Sicherheit und Allgemeinheit einen bestimmten Weg oder auch nur einen Fingerzeig für die Auffindung einer neuen Legirung bilden, welche bestimmten vorher gewünschten Bedingungen zu entsprechen hat. Bis jetzt ist man allerdings noch immer bei der Herstellung derartiger neuer Legirungen im grossen und ganzen auf den wenig wissenschaftlichen Weg des blossen Ausprobirens angewiesen. Wie wenig verlockend ein solcher Weg erscheint, sieht man an der ungeheuren jahrelangen Mühe und Arbeit, welche zur Herstellung des Magnaliums, einer technisch - brauchbaren Aluminiumlegirung, nötig gewesen ist.

Obige Arbeit unternahm ich auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. C. Pape. Es sei mir erlaubt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Pape, für seine Unterstützung herzlichen Dank zu sagen.

(Eingegangen 27. September 1901.)