Der einfachste Fall eines Härte diagramms.¹

Von

N. S. KURNAKOW und J. B. WRZESNEWSKY.²

Mit 1 Figur im Text.

Die elektrische Leitfähigkeit, die Härte und die anderen meßbaren Eigenschaften eines durch mechanische Anlagerung entstandenen binären Systems, lassen sich als lineare Funktion der Zusammensetzung ausdrücken. Die Nachprüfung dieses Satzes ist mit Schwierigkeiten verbunden, weil erfahrungsgemäß die meisten Substanzen aus gemischten Schmelzen nicht rein, sondern als feste Lösungen von mehr oder weniger beträchtlicher Konzentration auskristallisieren.

Bei den Metallegierungen ergibt das Studium der Leitfähigkeit und der Härte das häufige Vorkommen fester Lösungen. Nur selten scheiden sich die Komponenten rein aus.

Letzteres ist bei dem Systeme KBr—KF der Fall. Die Existenz eines Eutektikums bei den Schmelzkurven der binären Gemische vom Typus MF—MX (M = K oder Na, X = Cl, Br, J) ist durch die Arbeiten von RUFF und PLATO³ erwiesen.

Um näheren Aufschluß über die Zusammensetzung der festen Phasen, die sich beim Erstarren der Schmelzen von KBr mit KF ausscheiden, zu erhalten, untersuchten wir mittels des Registrierpyrometers⁴ die Abkühlungskurven dieses Systems. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Das Schmelzdiagramm (Fig. 1) besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkte E bei 580° und 40 Mol-% KF schneiden.

¹ Aus den *Ber. d. Polytechn. Inst. in St. Petersburg*. 15 (1911), 415 ins Deutsche übertragen von I. PINSKER-Berlin.

² Der Abteilung für Chemie der russ. phys.-chem. Ges. am 8. Oktober 1909 mitgeteilt. *Journ. russ. chem. Ges.* 41, 1382.

³ RUFF und PLATO, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2357. — PLATO, *Zeitschr. phys. Chem.* 58 (1907), 364.

⁴ N. KURNAKOW, *Journ. russ. chem. Ges.* 36 (1904), 811; *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 184.

Tabelle 1.

Das System: KBr—KF.

Mol.-%		Beginn der Kristallisation in ° C	Temperatur des Eutektikums in ° C
KBr	KF		
100	—	748	—
97	3	740	582
95	5	736	583
90	10	720	580
80	20	680	580
70	30	645	582
60	40	580	580
50	50	637	582
30	70	754	584
10	90	835	581
5	95	843	580
3	97	847	581
0	100	851	—

Fig. 1.

Schon ein Zusatz von 3 Mol-% des einen Salzes zu dem anderen verursacht ein erhebliches eutektisches Halten auf den Abkühlungskurven, was entweder auf das Fehlen fester Lösungen oder auf solche von sehr geringer Konzentration hinweist.

Im Einklang hiermit stehen die Ergebnisse der Härteuntersuchung.

Bekanntlich ist die Messung dieser Eigenschaft gegenwärtig eine der empfindlichsten Methoden zum Nachweis fester Lösungen. Die Bildung der letzteren ist von einer Härtezunahme begleitet, was sich durch das Auftreten von ansteigenden Ästen in dem entsprechenden Diagramm kundgibt. Beim Fehlen fester Lösungen, d. h. falls die Komponenten sich rein ausscheiden, hat das Härte-diagramm die einfachste Gestalt, und zwar die Form einer geraden Linie, welche die Punkte verbindet, die den Werten der Härte der reinen Komponenten des Systems entsprechen.

Vorversuche ergaben, daß Brom- und Fluorkalium, ähnlich den anderen Haloidsalzen der Alkalimetalle, plastische Körper sind. Daher konnte zur Charakterisierung der Härte die Fließdruckmethode zur Anwendung gebracht werden. Daß zwischen den Größen des Fließdruckes und den nach anderen Methoden bestimmten Härtezahlen ein inniger Zusammenhang besteht, ist bereits früher an einer Reihe von Beispielen gezeigt worden.¹

Der Apparat, in dem die Fließversuche ausgeführt wurden, hatte einen Kolben von 8.66 mm Durchmesser und eine Ausflußöffnung von 2.72 mm Durchmesser. Zur Druckerzeugung diente die Presse des Fürsten A. G. GAGARIN, die mit einer vorzüglichen Vorrichtung für automatische Registrierung versehen war.

Mit zunehmendem Gehalt an KF steigt der Fließdruck und erreicht beim Gemische mit 65 Mol-% KF den höchsten von der Presse angegebenen Wert. Bei 5000 kg maximaler Belastung und beim Querschnitt des Kolbens = 58.90 qmm ($d = 8.68$ mm) beträgt dieser Grenzdruck 85 kg auf 1 qmm des Querschnitts des Kolbens.

Zur Bestimmung des Fließdruckes für Gemische von 65 bis 100 Mol-% KF mußten wir ein indirektes Verfahren benutzen. Wir bestimmten nämlich das Verhältnis zwischen den Fließdrucken der Haloidsalze und den Härtezahlen in Brinell. Daß ein

¹ N. KURNAKOW und ŽEMČUŽNY, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 9 (1908), 394; 11 (1909), 367; *Journ. russ. chem. Ges.* 40 (1908), 1067; 41 (1909), 1182; *Z. anorg. Chem.* 60 (1908), 2; 64 (1909), 149.

solches Verhältnis bei den Metallen besteht, wurde von N. KURNAKOW und S. ŻEMCZUŻNY¹ gezeigt.

Zu diesem Zwecke wurden Proben hergestellt, die zur Bestimmung der Härte geeignet waren, und die Härte derjenigen Salze gemessen, deren Fließdrucke bereits bekannt waren. In dieser Weise wurde der Mittelwert des Koeffizienten erhalten, der die Berechnung der Fließdrucke schwer fließbarer Substanzen aus den Brinellzahlen ermöglichte.

Die Proben hatten die Form eines abgestumpften Kegels, dessen Höhe 20 mm und dessen oberer und unterer Kreisdurchmesser 30 bzw. 45 mm betrug. Die Abkühlung bei der Erstarrung der geschmolzenen Salze erfolgte möglichst langsam. Zu diesem Zwecke wurde der Platintiegel mit der Substanz in einen breiteren mit Magnesia gefütterten Tontiegel hineingebracht und in einen von außen mit Asbest bedeckten Fliescherofen gestellt. Damit keine Überhitzung eintritt, wurde die Schmelztemperatur mittels eines Pyrometers reguliert.

Bei den Messungen der Härte nach BRINELL wurde eine Stahlkugel von 9.52 mm angewandt. Die Belastung auf die Kugel wurde mittels der GAGARINSCHEN Presse bewerkstelligt und so reguliert, daß dieselbe 50 kg betrug.

Die Härte (H) in Kilogramm auf 1 qmm Oberfläche (S) wurde nach der Formel berechnet:

$$H = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

worin

P — die Belastung der Kugel = 50 kg,

D — der Durchmesser der Kugel = 9.52 mm,

d — „ „ des Kugelabdruckes in Millimetern.

Die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 2 angeführt.

(S. Tabelle 2, S. 93).

Wie ersichtlich, beträgt der Mittelwert des Quotienten $\frac{Q}{H} = 7.54$;

unter Benutzung desselben sind die mit * bezeichneten Fließdrucke des reinen Fluorkaliums und die seiner Gemische mit 10 Mol-% KBr berechnet worden.

¹ N. KURNAKOW und S. ŻEMCZUŻNY, *Journ. russ. chem. Ges.* **41** (1909), 1213. *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 177.

Tabelle 2.

Bezeichnung des Salzes	Härte H in kg	Fliebs- druck Q i. kg/qmm	Q H
KCl	6.69	50.5	7.55
KBr	5.40	40.5	7.50
KJ	4.08	31.0	7.58
KF	16.52	124.6*	7.54
Schmelze			(Mittel)
90 % Mol. KF +	15.01	113.2*	"
10 % Mol. KBr			

Die Zahlen der Tabelle 2 bestätigen den früher¹ gezogenen Schluss, daß die Fliebsdrucke der Haloidsalze der Alkalimetalle mit steigendem Atomgewicht des Halogens abnehmen. In der Tat weisen die Fluorverbindungen die kleinste Fliebsbarkeit auf.

Die Resultate der Messungen der Fliebsdrucke der Gemische KBr—KF sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Mol.-%		Fliebsdruck kg/qmm	Bemerkungen
KBr	KF		
100	0	40.5	Durchmesser des Kolbens = 8.66 mm
95	5	46	Durchm. d. Ausflußöffnung = 2.72 mm
90	10	50.2	Geschwindigkeit des Sinkens d. Hauptstempels = 0.25 mm in der Minute
80	20	62	Temperatur beim Fließen = 15—16°
70	30	71.8	Die mit * bezeichneten Zahlen sind aus Brinells Werten auf Härte umgerechnet (vgl. Tabelle 2)
60	40	79	
45	55	88	
35	65	96.5	
10	90	113.2*	
0	100	124.6*	

Die graphische Darstellung der Zahlen der Tabelle 3 (Fig. 1) zeigt, daß die Änderung der Fliebsdrucke fast proportional der Konzentration ist; die Kurve ABC weicht sehr wenig von der Geraden ab, die die äußersten den reinen Salzen entsprechenden Punkte A und B verbindet.

¹ N. KURNAKOW u. S. ŽEMCZUŽNY, *Journ. russ. chem. Ges.* 41 (1909), 1208; *Z. anorg. Chem.* 64 (1908), 172.

Es ist sehr merkwürdig, daß das Eutektikum *E* (40 Mol-% KF) im Fliefsdruckdiagramm nicht besonders hervortritt. Dies ist jedoch ganz begreiflich, da die mechanischen Gemische der Komponenten im Eutektikum und in den benachbarten Gebieten sich im wesentlichen voneinander nicht unterscheiden.

Aus den angeführten Resultaten geht hervor, daß die thermische Methode sowie die Messungen der Fliefsdrucke übereinstimmend zum Schlusse führen, daß in den erörterten Gemischen keine festen Lösungen vorkommen.

Es folgt ferner, daß das System KBr—KF durch die mechanische Anlagerung der reinen Komponenten, bei deren Kristallisation aus dem Schmelzflusse, entstanden ist. Aus diesem Beispiel ist der einfachste Fall verwirklicht, wo das Härte­diagramm (oder das der Fliefsdrucke) eine Linie darstellt, die sehr wenig von der Geraden abweicht, welche die äußersten den Komponenten entsprechenden Punkte verbindet.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1911.