**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XLVIII.

Über die ternären Legierungen von Blei, Magnesium und Zinn.

Von

A. v. VEGESACK.

Mit 21 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Allgemeiner Teil.

In dem System Blei-Magnesium-Zinn treten binäre Verbindungen auf. Dieser Fall ist in der von R. SAHMEN und mir veröffentlichten Mitteilung: „Über die Anwendung der thermischen Analyse auf Dreistoffsysteme“¹ noch nicht berücksichtigt worden und daher muß ich der Beschreibung der experimentellen Untersuchung noch einige allgemeine Betrachtungen vorausschicken.

Bei Abwesenheit binärer oder ternärer Verbindungen sowie binärer oder ternärer Mischkrystalle treten, wie wir sahen, im ternären System drei Kurven der unvarianten und ein Punkt des nonvarianten Gleichgewichts auf. Auf diesen Kurven und in diesem Punkte spielen sich bei Wärmeentziehung oder Aufnahme Reaktionen ab, die sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:

Auf den Kurven des unvarianten Gleichgewichts:

1a. Schmelze $\rightleftharpoons$ Krystall I + Krystall II.

Im nonvarianten Punkt:

2a. Schmelze $\rightleftharpoons$ Krystall I + Krystall II + Krystall III.

Der durch Gleichung 2a charakterisierte nonvariante Punkt mit drei festen Phasen ist dadurch ausgezeichnet, daß er ein Temperaturminimum vorstellt, d. h. die drei Kurven des unvarianten

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

Gleichgewichts, die in ihn münden, steigen von ihm aus zu höheren Temperaturen an.

Außer diesen uns schon bekannten Kurven des univarianten Gleichgewichts mit zwei festen Phasen und der nonvarianten Punkte mit drei festen Phasen, die gleichzeitig krystallisieren, können, wie ROOZEBOOM¹ gezeigt hat, in ternären Systemen mit Verbindungen auch andere auftreten.

Die Reaktionen, die sich bei den Temperaturen derselben vollziehen, lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

Auf den Kurven des univarianten Gleichgewichts:

1 b. Schmelze + Krystall I $\rightleftharpoons$ Krystall II.

In den Punkten des nonvarianten Gleichgewichts:

2 b. Schmelze + Krystall I $\rightleftharpoons$ Krystall II + Krystall III.

Die Punkte des nonvarianten Gleichgewichts, die der Gleichung 2 b entsprechen, stellen keine Temperaturminima vor: von den drei Kurven des univarianten Gleichgewichts, die in einen solchen Punkt münden, steigen zwei von ihm aus zu höheren Temperaturen an, während eine zu tieferen Temperaturen herabsinkt.

Fig. 1.

Es wird zweckmäßig sein, das Gesagte an der Hand einiger einfacher Beispiele zu erläutern. Dabei wollen wir die rechtwinkelige Horizontalprojektion in die Konzentrationsebene

benutzen. Die in diese Ebene projizierten Kurven und Punkte sollen in den Figuren und im Text mit Buchstaben mit einem Strich, die Raumkurven und Raumpunkte selbst im Text mit denselben Buchstaben ohne Strich bezeichnet werden.

1. Im ternären System ABC trete eine binäre Verbindung $A_m B_n$ auf, die im binären System sowohl, als im ternären stets unzersetzt schmilzt.

Die Verbindung $A_m B_n$ soll im folgenden kurz mit D bezeichnet werden.

In Fig. 1 seien die Kurven des univarianten Gleichgewichts mit zwei festen Phasen in die Ebene des Konzentrationsdreiecks projiziert.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 12 (1893), 359.

Diese Kurven begrenzen die vier Flächen der primären Krystallisation von A , B , C und D , denen in der Projektionsfigur die Felder $A'r'o_1's'$, $B'u'o_2'v'$, $C'v'p'o_1's'$ und $D'r'o_1'p'o_2'u'$ entsprechen.

Das Maximum auf der Schmelzkurve im binären System AB , das der unersetzt schmelzenden Verbindung D entspricht, wird auf der Fläche der primären Krystallisation von D im ternären System eine Fortsetzung in Gestalt eines Rückens besitzen. Die Projektion dieses Rückens ist die Gerade $D'p'$. Der Schnittpunkt p dieses Rückens mit der Kurve des unvarianten Gleichgewichts o_1o_2 ist ein Maximumpunkt der Temperatur auf dieser Kurve. Mit der Schmelze p stehen D und C im nonvarianten Gleichgewicht. In den Schmelzen, deren Zusammensetzung durch die Gerade $D'C'$ gegeben ist, vollzieht sich die Krystallisation, wie in einem binären System; dieser Schnitt teilt das ganze ternäre System in zwei neue, DCA und DCB ; jedes derselben ist wiederum ein selbständiges ternäres System. Daraus folgt, daß auf den Kurven ro_1 , so_1 , $o_1p o_2$, uo_2 und vo_2 zwei Krystallarten aus den Schmelzen gleichzeitig krystallisieren, und in den Punkten o_1 und o_2 — drei gleichzeitig. Die Reaktionen, die sich hierbei abspielen, lassen sich durch die Gleichungen 1a und 2a ausdrücken.

2. Die binäre Verbindung $A_mB_n (= D)$ schmilzt sowohl im binären als auch im ternären System nur unter Zersetzung.

Auf der Schmelzkurve der Verbindung D im binären System AB tritt in diesem Falle bekanntlich kein Maximum auf. In entsprechender Weise kann auf der Fläche der primären Krystallisation von D keine Rückenlinie auftreten; die Fläche uo_2o_1r fällt zu o_2o_1 und zu ro_1 ab. In Fig. 2, in welcher dieser Fall in der Projektion dargestellt ist, entspricht dieser Fläche das Feld $u'o_2'o_1'r'$.

Fig. 2.

Auf der Kurve uo_2 reagiert primär ausgeschiedenes B mit der Schmelze unter Bildung von D (nach Gleichung 1 b). Im Punkte o_2 krystallisiert außerdem noch C :

o_2 ist kein Minimumpunkt der Temperatur. Die Kurve o_2o_1 fällt von o_2 zu o_1 zu tieferen Temperaturen ab.

Es ist klar, daß in diesem Fall der Vertikalschnitt $D'C-t$ kein binäres System vorstellen kann, und eine Aufteilung des ternären Systems in zwei neue, ADC und BDC , unmöglich ist.

Es sei noch bemerkt, daß die Projektion des Punktes o_2 sich außerhalb des Dreiecks $B'D'C$ befindet, dessen Ecken die Zusammensetzung derjenigen festen Phasen angeben, die sich mit der Schmelze o_2 im nonvarianten Gleichgewicht befinden. In einem solchen Fall wird bei Wärmeentziehung oder Aufnahme sich stets im nonvarianten Punkte o_2 die Reaktion nach Gleichung 2b vollziehen müssen.

3. Die binäre Verbindung $A_mB_n(=D)$ schmilzt im binären System ohne Zersetzung, in einem gewissen Konzentrationsgebiet des ternären Systems jedoch unter Zersetzung.

Die Projektion des Raumdiagramms, das diesen Fall darstellt, ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Die Kurven des univarianten Gleichgewichts entsprechen hier der gleichzeitigen Krystallisation zweier Krystallarten, die auf den angrenzenden Flächen primär aus den Schmelzen abgeschieden werden. Die entsprechenden Reaktionen lassen sich daher durch Gleichung 1a ausdrücken.

Fig. 3.

Der Punkt o_2 ist ebenso wie im vorigen Fall kein Minimumpunkt der Temperatur und die Kurve o_2o_1 fällt von ihm aus zu tieferen Temperaturen ab. Denn die Horizontalprojektion von o_2 befindet sich außerhalb des Dreiecks $D'B'C'$, dessen Ecken die drei festen Phasen angeben, die mit der Schmelze von der Zusammensetzung o_2 im Gleichgewicht sind. Deshalb können aus der Schmelze o_2 die drei Krystallarten B , D und C nicht gleichzeitig ausgeschieden werden, sondern es wird C krystallisieren, während aus B und Schmelze D gebildet wird. Die Reaktion verläuft somit nach Gleichung 2b.

Nachdem wir so eine Übersicht gewonnen haben über die möglichen Arten der Kurven des univarianten und der Punkte des nonvarianten Gleichgewichts in einem ternären System mit binären Verbindungen,¹ soll jetzt eingehender der Fall betrachtet werden,

¹ Vergl. hierzu GEER, *Journ. phys. Chem.* 8 (1904), 257.

dafs in einem ternären System ABC zwei binäre Verbindungen $A_m B_n$ und $A_{m1} C_{n1}$ auftreten, die unzersetzt schmelzen.

Die Verbindung $A_m B_n$ soll kurz mit D , die Verbindung $A_{m1} C_{n1}$ mit E bezeichnet werden. Es sei vorausgesetzt, dafs die Komponenten A , B und C in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, und dafs weder ternäre Verbindungen noch ternäre Mischkrystalle vorkommen.

Von den zu unterscheidenden Spezialfällen will ich mich nur auf diejenigen beschränken, deren Erörterung für das Verständnis der nachfolgenden experimentellen Untersuchung unbedingt erforderlich ist.

I. Im ternären System ABC treten keine binären Mischkrystalle auf; die Reaktionen bei den Temperaturen der nonvarianten Punkte mit drei festen Phasen verlaufen nach der Gleichung:

Schmelze $\rightleftharpoons$ Krystall I + Krystall II + Krystall III.

Das Raumdigramm des ternären Systems ABC läfst sich in diesem Falle durch zwei senkrechte Schnitte in drei Prismen aufteilen, von denen jedes ein einfaches ternäres System vorstellt. In der Konzentrationsebene werden so drei neue Dreiecke erhalten, von denen eines, das Dreieck ADE , von vornherein bestimmt ist. Denn im Konzentrationsgebiet dieses Dreiecks mufs es ja, unserer Annahme gemäfs, einen Punkt o_1 geben, der die Zusammensetzung der Schmelze o_1 angibt, mit welcher aufer mit Dampf die drei Krystallarten A , D und E im Gleichgewicht sind. In diesen nonvarianten Punkt münden drei Kurven des univarianten Gleichgewichts ro_1 , so_1 und qo_1 , die die Schnittlinien der drei Flächen der primären Kristallisation von A , D und E sind. Da o_1 ein Temperaturminimum ist, so fällt die Temperatur auf diesen Kurven, wie in Fig. 4 II durch Pfeile angedeutet, von r , s und q zu o_1 . Die Punkte s und r sind die eutektischen Punkte der binären Systeme AD und AE , der Punkt q ist der eutektische Punkt des Systems DE . Denn dieser Schnitt kann als ein binäres System angesehen werden. Man wird aus den Abkühlungskurven von Schmelzen der Zusammensetzung dieses Schnittes ein Diagramm ausarbeiten können, wie es etwa durch Fig. 4 I gegeben ist. Die weitere Untersuchung des Systems ADE kann nunmehr keine Schwierigkeiten verursachen, da sich dasselbe als ein einfaches ternäres System ansehen läfst, in welchem weder Verbindungen noch Mischkrystalle auftreten.¹

¹ Vergl. Kap. I der auf Seite 367, Anmerk. 1, zitierten Arbeit.

Die Schnittlinie $D'E'$ teilt vom Dreieck $A'B'C'$ das Trapez $B'D'E'C'$ ab. Innerhalb desselben muß es zwei Punkte des non-varianten Gleichgewichts o_2' und o_3' geben, die die Zusammensetzung derjenigen Schmelzen angeben, die außer mit Dampf mit drei

Fig. 4.

Krystallarten im Gleichgewicht sind. Nun sind aber zwei Möglichkeiten vorhanden: aus der Schmelze o_2 können entweder bei Wärmeentziehung die Krystallarten D , E und B ausgeschieden werden und aus der Schmelze o_3 E , B und C , oder es krystallisieren aus der Schmelze o_2 die Krystallarten D , B , C und aus o_3 E , D und C . Im ersteren Falle krystallisieren auf der Kurve $o_2 o_3$ die Krystallarten E

und B gleichzeitig und auf dieser Kurve tritt ein Maximalpunkt der Temperatur auf dem Schnittpunkt mit der Diagonale $E'B'$ des Trapezes auf, in welchem Punkt diese beiden Krystallarten miteinander und mit Schmelze und Dampf im nonvarianten Gleichgewicht stehen. Oder im anderen Falle krystallisieren auf der Kurve $o_2 o_3$ D und C ; der Maximalpunkt auf dieser Kurve liegt dann auf dem Schnittpunkt mit der Diagonale $D'C$ und in diesem Punkt sind D und C mit Schmelze und Dampf im nonvarianten Gleichgewicht. Diejenige Diagonale, die den Maximalpunkt auf der Kurve $o_2' o_3'$ schneidet, teilt das Trapez in zwei Dreiecke, von denen jedes wiederum ein einfaches ternäres System vorstellt. Das Diagramm dieses Diagonalschnittes hat wiederum das Aussehen eines echten binären Systems, wie es durch Fig. 4 III für den Diagonalschnitt $E'B'-t$ angenommen ist.

Das Diagramm des anderen Diagonalschnittes $D'C-t$ wird durch die auf dem Schnittpunkt 3 errichtete Senkrechte mit der ersten Diagonale in zwei Teile geteilt: jeder dieser Teile ist das Schnittdiagramm durch ein einfaches ternäres System, in Fig. 4 IV

	$D'3-t$	durch das System	DEB
und	$C'3-t$	„ „ „	BCE

Die beiden Teile sind daher in derselben Weise zu deuten, wie es für einfache ternäre Systeme, in denen keine Verbindungen noch Mischkrystalle vorkommen, gezeigt wurde.¹ Dabei kann jede Hälfte des Diagonalschnittes $D'C-t$ entweder einmal oder auch zweimal eine Kurve des univarianten Gleichgewichts schneiden; in Fig. 4 IV ist ersterer Fall angenommen worden. Der zweite Fall wird eintreten, sobald die Punkte o_2' und o_3' sich nicht auf einer, sondern auf verschiedenen Seiten derjenigen Diagonale befinden, die die Kurve $o_2' o_3'$ nicht im Maximalpunkt p' schneidet; er würde z. B. eintreten, wenn der Punkt o_2' im Dreieck $D'3E'$ liegt.

Im Realfall wird es von nicht geringem Interesse sein, festzustellen, welche der beiden binären Verbindungen beim Zusammenschmelzen mit der dritten in ihr nicht enthaltenen Komponente in beliebigen Verhältnissen stets unzersetzt aus den Schmelzen auskrystallisieren wird.

¹ Vergl. die Anmerkung auf S. 371.

II. Die beiden binären Verbindungen D und E sind isomorph.

Am wahrscheinlichsten ist dieser Fall, wenn den beiden Verbindungen eine analoge Formel zukommt, z. B. $A_m B_n$ und $A_m C_n$. Die Verbindungslinie $D'E'$ wird dann der Seite des Dreiecks $B'C'$ parallel sein, wenn das Konzentrationsdreieck in Atomprozenten gezeichnet ist. Diese Annahme ist denn auch für alle den Text begleitenden Figuren gemacht worden, obwohl dieser Umstand natürlich nur von untergeordneter Bedeutung ist und alle nun folgenden Ableitungen ihre Gültigkeit auch bewahren würden, wenn die Indizes der Formeln der beiden isomorphen Verbindungen verschieden wären. Die Krystallisation in den Schmelzen von der Zusammensetzung der Geraden $D'E'$ verläuft auch hier, wie in einem binären System, dessen Diagramm uns darüber Aufschluß gibt, welcher von den vielen möglichen Fällen der Mischbarkeit im festen Zustande vorliegt. Von diesen Fällen sollen nur die wichtigsten betrachtet werden. Der Verlauf der Krystallisation im Dreieck $A'D'E'$ braucht nicht erörtert zu werden, denn dieses Dreieck läßt sich ja als selbständiges Dreistoffsystem auffassen, in welchem zwei Komponenten feste Lösungen miteinander bilden, in deren Bestand die dritte nicht eintritt, dieser Fall ist aber in der schon mehrfach zitierten Mitteilung¹ behandelt worden.

Auf neue, bisher nicht erörterte Verhältnisse stoßen wir dagegen im Trapez $D'E'C'B'$, dessen Betrachtung wir uns jetzt zuwenden wollen. Hierbei werden wir außer der allgemein gebräuchlichen rechtwinkligen Parallelprojektion in die $A'B'C'$ -Ebene noch eine schiefwinkelige in die $D'E'-t$ -Ebene anwenden, indem wir den Projektionsstrahl parallel zur Basis längs der Kante des Prismas AA' über die zu projizierenden Raumkurven gleiten lassen. Die in die $D'E'-t$ -Ebene projizierten Kurven werden gestrichelt gezeichnet werden zur Unterscheidung von den in dieser Ebene selbst liegenden Kurven, die ausgezogen werden sollen. Die Punkte auf den Raumkurven, die in den Figuren nicht wiedergegeben sind, werden im Text mit Buchstaben ohne Strich, die in die $A'B'C'$ -Ebene projizierten mit Buchstaben mit einem Strich, die in die $D'E'-t$ -Ebene projizierten mit Buchstaben mit zwei Strichen im Text und in den Figuren bezeichnet werden.

¹. Vergl. Kap. II der auf Seite 367, Anmerkg. 1, zitierten Mitteilung.

1. *D* und *E* bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen, die bei Temperaturen schmelzen, welche zwischen den Schmelzpunkten von reinem *D* und reinem *E* liegen.

Es sei vorausgesetzt, daß bei Gegenwart von überschüssigem *B* und *C* und dadurch bewirkte Erniedrigung der Krystallisationstemperatur nirgends eine Lücke in der Mischbarkeit der beiden Verbindungen *D* und *E* auftritt.

Im Konzentrationsgebiet des Trapezes *D'E'**C'B'* (Fig. 5 und Fig. 6) sind drei Flächen der primären Krystallisation zu erwarten; die eine Fläche gibt die Zusammensetzung der Schmelzen, die mit den Mischkrystallen der Reihe *DE*, die beiden anderen diejenige der Schmelzen, die mit *B* und mit *C*-Krystallen im Gleichgewicht sind. Diese drei Flächen schneiden sich in drei Kurven des univarianten Gleichgewichts und treffen in einem Punkte *o* des nonvarianten Gleichgewichts zusammen.

Derjenige Mischkrystall μ_1 der Reihe *DE*, der mit der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *o* im Gleichgewicht ist, bildet mit *B'* und *C'* in der Konzentrationsebene durch Gerade verbunden ein Dreieck $\mu_1'B'C'$. Je nachdem nun der nonvariante Punkt *o'* sich innerhalb oder außerhalb dieses Dreiecks befindet, müssen zwei verschiedene Fälle des Verlaufes der Krystallisation im Konzentrationsgebiet des Trapezes *D'E'C'B'* unterschieden werden.

Fig. 5.

a) Der nonvariante Punkt o' befindet sich innerhalb des Dreiecks $\mu_1' B' C'$, dessen Ecken die Zusammensetzung der drei festen Phasen angeben, welche mit der Schmelze o im Gleichgewicht sind.

Fig. 5 illustriert diesen Fall. Aus der Definition folgt direkt, daß im Punkte o bei Änderung des Wärmeinhalts sich die reversible Reaktion:

Schmelze $o \rightleftharpoons$ Mischkrystall $\mu_1 +$ Krystall $B +$ Krystall C

abspielt. Der Punkt o muß demnach ein Minimumpunkt der Temperatur sein, in welchen drei Kurven des univarianten Gleichgewichtes uo , vo und wo von den binären eutektischen Punkten u , v und w aus von höheren zu tieferen Temperaturen hinablaufen. In den Punkt o kann eine Schmelze während der Krystallisation nur dann gelangen, wenn ihre Anfangskonzentration durch einen Punkt innerhalb des Dreiecks $\mu_1' B' C'$ gegeben ist; in dem Gebiet $\mu_1' D' B'$ muß das Ende der Krystallisation naturgemäß auf der Kurve uo liegen, in dem Gebiet $\mu_1' E' C'$ auf der Kurve vo . Um den Beginn der sekundären Krystallisation auf einer dieser Kurven und das Ende derselben von Schmelzen der Felder $\mu_1' D' B'$ und $\mu_1' E' C'$ zu bestimmen, müssen uns die Kurven $u''\mu_1$ und $v''\mu_1$ gegeben sein, welche uns die Zusammensetzung der Mischkrystalle angeben, die mit den Schmelzen auf den Kurven uo und vo im Gleichgewicht sind. Die Projektionen dieser Raumkurven in die $D'E-t$ -Ebene, die Kurven $u''o''$ und $o''v''$ erlauben jetzt ein direktes Ablesen der Konzentration der Mischkrystalle an den Kurven $u''\mu_1$ und $v''\mu_1$, die mit beliebigen Schmelzen auf den Raumkurven uo und vo im Gleichgewicht sind. Eine Schmelze aus dem Konzentrationsgebiet $D'\mu_1' B'$ hätte z. B. nach der primären Krystallisation der Mischkrystalle der Reihe DE die Zusammensetzung λ_2' gerade in dem Augenblick angenommen, wo die sekundäre Krystallisation von B neben diesen Mischkrystallen auf der Kurve uo beginnt; wir projizieren diesen Punkt in die $D'E-t$ -Ebene und erhalten so den Punkt λ_2'' auf der gestrichelten Kurve $u''o''$; wir lesen dann auf der Kurve $u''\mu_1$ die Zusammensetzung des koexistierenden Mischkrystalls zu μ_2 ab. Die Projektion der Konode $\mu_2 \lambda_2$ in die $A' B' C'$ -Ebene ist $\mu_2' \lambda_2'$; offenbar wird in allen Schmelzen, deren Anfangskonzentration durch einen Punkt von $\mu_2' \lambda_2'$ gegeben ist, die sekundäre Krystallisation von B neben den Mischkrystallen im Punkte λ_2 beginnen. Das Dreiphasendreieck ist in diesem Augenblick $\mu_2' \lambda_2' B'$, das seine Ecke λ_2' dem nonvarianten

Punkt o' zukehrt; daher muß die Zusammensetzung der Schmelze während der weiteren Krystallisation auf der Kurve uo sich in dem Sinne ändern, daß sie sich der Zusammensetzung des Punktes o nähert. Sie wird sich somit auf der Kurve uo zu o hin verschieben. Dadurch unterscheidet sich der Verlauf der Krystallisation im genannten Felde des Trapezes von dem im Dreieck $A'D'E'$. In diesem Dreieck verschiebt sich während der sekundären Krystallisation die Zusammensetzung der Schmelze stets zu der Seite hin, zu der die primäre Krystallisationsbahn konvex gekrümmt ist. Im Felde $D'B\mu_1'$ ist die primäre Krystallisationsbahn der Schmelze, wie es sich leicht ableiten läßt, konvex zu $B'D'$, und während der darauffolgenden sekundären Krystallisation verschiebt sich die Schmelze auf der Kurve uo zu o hin, also in entgegengesetzter Richtung. — Das Ende der Krystallisation auf dieser Kurve kann jetzt derart bestimmt werden, daß man die Zusammensetzung des letzten Restes der Schmelze ermittelt. Bei dieser Bestimmung läßt sich dieselbe graphische Methode anwenden, welche in der zitierten Mitteilung¹ im II. Kapitel, S. 269 beschrieben wurde.

Nach dem Gesagten ist es leicht, die Zustandsfelder im Trapez $D'E'C'B'$ zu bestimmen. Die Kurven des univarianten Gleichgewichtes begrenzen die Gebiete der verschiedenen primären Krystallisationen. In den Gebieten $D'\mu_1'B'$ und $\mu_1'E'C'$ krystallisieren bis zum Schluß überhaupt nur zwei Krystallarten: in $D'\mu_1'B'$ Mischkrystalle und B , in $E'\mu_2'C'$ Mischkrystalle und C . Wenn die Ausgangskonzentration der Schmelze sich in einem dieser Felder befindet, so werden die Abkühlungskurven zwei Knicke und einen an den zweiten Knick sich anschließenden Krystallisationsintervall aufweisen. Ein Haltepunkt schließt sich an dieses Intervall, wenn die Anfangskonzentration sich innerhalb des Dreieckes $B'\mu_1'C'$ befindet, denn, wie wir sahen, ist Schlußerstarrung im nonvarianten Punkt o nur für diese Schmelzen möglich. Die Linien $o'\mu_1'$, $o'B'$ und $o'C'$ teilen die Gebiete mit der sekundären Krystallisation von B und Mischkrystallen von C und Mischkrystallen; B und Mischkrystallen von B und C ; B und C von C und Mischkrystallen.

Die beiden Regelflächen der sekundären Krystallisation nach der primären der Mischkrystalle DE werden erhalten durch Gleiten einer Geraden parallel zur Prismenbasis auf der Kurve $u''\mu_1$ in der $D'E'-t$ -Ebene und auf der Raumkurve uo und ebenso auf $v''\mu_1$ und auf vo .

¹ Anmerkg. 1 auf S. 367.

Die vier Flächen der sekundären Krystallisation in dem Gebiet $B'u'o'v'C'$ sind die bekannten Schraubenflächen, die immer erhalten werden, wenn primär nicht Mischkrystalle ausgeschieden werden.

Die Horizontalebene des nonvarianten Gleichgewichtes schneidet den Punkt o und erstreckt sich über das Dreieck $\mu_1'B'C'$. Indem die Zeiten der eutektischen Krystallisation auf diesem Dreieck als Lote aufgetragen werden, wird die Zeitenpyramide erhalten, deren Scheitelpunkt sich über o' befindet und deren Basis eben dieses Dreieck ist.

b) Der nonvariante Punkt o' befindet sich aufserhalb des Dreieckes $\mu_1'B'C'$, dessen Ecken die drei festen Phasen angeben, die mit der Schmelze o im Gleichgewicht sind.

Auf diesen Fall bezieht sich Fig. 6.

Nach der Definition dieses Falles mufs sich im Punkte o bei Wärmeentziehung oder Aufnahme die reversible Reaktion vollziehen:

1. Schmelze $o + \text{Kryst. } C \rightleftharpoons \text{Kryst. } \mu_1 + \text{Kryst. } B$
- resp.
2. Schmelze $o + \text{Kryst. } B \rightleftharpoons \text{Kryst. } \mu_1 + \text{Kryst. } C.$

Gilt Gleichung 1, so befindet sich der Punkt o' (wie in Fig. 6) im Dreieck $D'B'\mu_1'$, gilt Gleichung 2, im Dreieck $C'E'\mu_1'$.

Diese beiden Spezialfälle lassen sich natürlich in ganz gleicher Weise behandeln und wir können uns daher auf die Betrachtung des einen, der durch Gleichung 1 ausgedrückt ist, beschränken.

Der Punkt o ist hier kein Minimumpunkt der Temperatur, denn während die Kurven vo und wo von den eutektischen Punkten v und w der binären Systeme von höheren Temperaturen zu o zu tieferen hinablaufen, sinkt die Temperatur auf der Kurve ou von o zu u . Die Projektionen dieser drei Kurven $v'o'$, $w'o'$ und $o'u'$ teilen das Trapez in drei Gebiete mit der primären Krystallisation von C , von Mischkrystallen DE und von B . Innerhalb des Dreieckes $D'B'\mu_1'$ wird das Ende der Krystallisation sich ebenso wie im vorigen Falle auf der Kurve ou befinden. Auf diese Kurve wird jedoch die Zusammensetzung der Schmelzen nach der primären Krystallisation direkt nur dann gelangen, wenn ihre Ausgangskonzentration sich in den Feldern $\mu_1'o'u'D'$ oder $B'o'u'$ befindet. Ist dagegen dieselbe durch einen Punkt des Dreieckes $\mu_1'o'x'$ gegeben, so beginnt die sekundäre Krystallisation auf der Kurve vo ; lag sie im Felde $B'o'x'$,

Zur Konstruktion der beiden Flächen der sekundären Krystallisation nach der primären der Mischkrystalle der Reihe DE müssen wiederum in der $D'E'-t$ -Ebene die Kurven $v''\mu_1$ und $\mu_1 u''$ gegeben sein, welche die Zusammensetzung der Mischkrystalle angeben, die mit den Schmelzen auf den Raumkurven vo und ou im Gleichgewicht sind. Die Konstruktion wird dann in derselben Weise ausgeführt, wie es für den vorigen Fall beschrieben wurde. Die vier Flächen der sekundären Krystallisation nach der primären von B resp. C sind auch hier Schraubenflächen, die in der bekannten Weise abgeleitet werden können. Die Bedeutung jeder einzelnen dieser sechs Flächen ist ohne weiteres verständlich.

Die Horizontalebene des nonvarianten Gleichgewichtes schneidet den Punkt o und erstreckt sich über das Gebiet $B'o'\mu_1'C'$, welches die Zustandsfelder einschließt, in welchen Haltepunkte bei der Temperatur des Punktes o auf den Abkühlungskurven der Schmelzen gefunden werden.

Um die Zeitenpyramide zu bestimmen, ist es notwendig, diejenige Konzentration zu ermitteln, für welche die Reaktion:

bei der Temperatur des Punktes o restlos zu Ende verläuft, denn für diese Schmelze muß ja die Zeitdauer der Reaktion ihren Maximalwert erreichen und es wird sich daher der Scheitel der Pyramide über dieser Konzentration befinden. Die gesuchte Ausgangskonzentration ist der Schnittpunkt x' der beiden Diagonalen $\mu_1'B'$ und $o'C'$ des unregelmäßigen Viereckes $B'o'\mu_1'C'$. Das folgt aus der Bedeutung dieser beiden Diagonalen. Alle Schmelzen, deren Ausgangskonzentration durch einen Punkt der Diagonale $\mu_1'B'$ gegeben ist, haben das gemeinsam, daß für sie während der Reaktion im Punkte o alles primär oder sekundär ausgeschiedene C restlos aufgebraucht wird zur Bildung von μ_1 . Im Gebiete $\mu_1'B'C'$ rechts von dieser Diagonale wird stets ein Überschufs von C verbleiben, während links im Gebiete $B'o'\mu_1'$ nach der Reaktion im Punkte o Schmelze übrigbleiben wird, die erst auf der Kurve ou krystallisiert. Die gesuchte Zusammensetzung kann sich somit nur auf der Diagonale $B'\mu_1'$ befinden. Die Schmelzen, deren Zusammensetzung durch die andere Diagonale $o'C'$ gegeben ist, gelangen durch die primäre Krystallisation von C direkt in den Punkt o , ohne daß sich aus ihnen zuvor primär oder sekundär B oder μ abgeschieden hätten, d. h. die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Reaktions-

produkte. Die gesuchte Zusammensetzung muß sich daher auch auf dieser Diagonale befinden und ist somit der Schnittpunkt x' der beiden Diagonalen. Die Zeitenpyramide ist dadurch bestimmt: ihr Scheitelpunkt befindet sich über x' und ihre Basis ist das unregelmäßige Viereck $B' o' \mu_1' C'$.

2. In der Reihe der Mischkrystalle der beiden Verbindungen D und E tritt eine Lücke auf.

Es sind hierbei, wie bekannt, im Zweistoffsystem DE zwei typische Fälle zu unterscheiden:

a) Die Reaktion bei der Temperatur des nonvarianten Punktes q im System DE verläuft nach der Gleichung:

wo m und n die Endglieder der beiden Reihen der Mischkrystalle sind. Die E -reichere Reihe werden wir im folgenden kurz mit μ und die D -reichere mit ν bezeichnen.

Dieser Fall kann, wie wir sehen werden, als eine Kombination von Fall I und II, 1 angesehen werden. Im Trapez $D'E'C'B'$ sind, wie in Fall I, zwei nonvariante Punkte zu erwarten, von denen, der Einfachheit halber, wie dort angenommen werden möge, daß sie Minimumpunkte der Temperatur sind. Wie dort, sind auch hier zwei Möglichkeiten vorhanden: mit der Schmelze von der Zusammensetzung o_2' des einen nonvarianten Punktes können die Krystallarten B , m_1 und n_1 im Gleichgewicht sein (m_1 und n_1 sind bei dieser Temperatur die Endglieder der Reihen μ und ν) — dann wird mit der Schmelze von der Zusammensetzung o_3' des anderen nonvarianten Punktes ein Mischkrystall μ_2 der Reihe μ mit B und C im Gleichgewicht sein. Oder es werden umgekehrt in o_2 — B , C und ein Mischkrystall der Reihe ν und in o_3 — C und zwei Endglieder der Reihen μ und ν krystallisieren.

Diese beiden Fälle sind natürlich ganz analog einander und wir werden uns auf die Betrachtung des ersten Falles beschränken, der auch der Fig. 7 zugrunde gelegt ist.

Da unserer Voraussetzung gemäß o_2 und o_3 Minimumpunkte der Temperatur sind, so muß die Kurve des univarianten Gleichgewichtes $o_2 o_3$, auf welcher gleichzeitig μ und B krystallisieren, einen Maximalpunkt p aufweisen. Auf der einen Seite von diesem Punkt sinkt die Temperatur auf dieser Kurve zu o_2 , auf der anderen

zu o_3 hin. Da im Punkte p , dem Maximalpunkt einer Kurve des univarianten Gleichgewichtes die Zusammensetzung der Schmelze während der Krystallisation sich nicht ändern kann, so muß der

Fig. 7.

Mischkrystall, der mit der Schmelze p im Gleichgewicht ist, sich mit B' und p' auf einer Geraden befinden; seine Zusammensetzung ist somit durch den Schnittpunkt μ_1' dieser Geraden mit $D'E'$ gegeben.

Alle diejenigen Schmelzen, deren Ausgangskonzentration durch einen Punkt der Geraden $\mu_1' B'$ gegeben war, werden, wenn alles krystallisiert ist, immer nur aus zwei Krystallarten von konstanter Zusammensetzung, aus B und aus μ_1 bestehen; in diesem Sinne ist der Schnitt $\mu_1' B' - t$ einem binären System vergleichbar, dessen eutektischer Punkt p ist. Es darf dabei jedoch nicht vergessen werden, daß anfangs während der primären Krystallisation auch Mischkrystalle anderer Zusammensetzung als μ_1' krystallisieren können und die Zusammensetzung der Schmelze sich daher zeitweilig auch außerhalb der Geraden $\mu_1' B'$ befindet, was in einem echten binären System natürlich nie der Fall sein kann.

Durch den Schnitt $B' \mu_1' - t$ wird das Trapez $D' E' C' B'$ in ein Dreieck $D' \mu_1' B'$ und ein Trapez $\mu_1' E' C' B'$ geteilt. Im Dreieck ist der Verlauf der Krystallisation ganz analog, wie im Dreieck $A' D' E'$, im Trapez dagegen wieder ganz analog wie in dem Trapez $D' E' C' B'$ in Fig. 5 bei lückenloser Mischbarkeit der beiden Verbindungen. Die ausgezogenen Kurven in der $D' E' - t$ -Ebene (Fig. 7) geben uns die Zusammensetzung der Mischkrystalle, welche mit den Schmelzen auf den Raumkurven $u o_2$, $o_2 q$, $o_2 p o_3$ und $o_3 v$ koexistieren. Sie gestatten uns wiederum mit Hilfe der bereits mehrfach angewandten Konstruktion ein direktes Ablesen der Konzentration eines Mischkrystalls, welcher mit einer beliebigen Schmelze auf einer der genannten Raumkurven im Gleichgewicht steht. Auch können mit Hilfe dieser Kurven die Flächen der sekundären Krystallisation abgeleitet werden.

Auf eine Beschreibung der Details sämtlicher Zustandsfelder im Trapez $D' E' C' B'$ kann verzichtet werden, da die Bedeutung aller in Fig. 7 in dieses Trapez eingezeichneter Linien nach dem bisher dargelegten ohne weiteres klar ist. Dasselbe gilt auch für die Horizontalebenen des nonvarianten Gleichgewichtes und für die Zeitenpyramiden, die auf diesen Ebenen errichtet werden können.

b) Die Reaktion bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes im binären System DE verläuft nach der Gleichung:

Schmelze q + Mischkrystall $m \rightleftharpoons$ Mischkrystall n ,

wo m und n wieder die Endglieder der beiden Reihen der binären Mischkrystalle sind, die mit der Schmelze q im Gleichgewicht sind. — Die Mischkrystalle der E -reicheren Reihe sollen auch hier kurz mit μ und die der D -reicheren mit ν bezeichnet werden.

Im Gebiete des Trapezes $D'E'C'B'$ (vergl. Figur 8) müssen sich auch hier zwei ternäre nonvariante Punkte finden, in welchen je drei Krystallarten mit Schmelze und Dampf im Gleichgewicht

Fig. 8.

sind. In den einen dieser Punkte o_2 mündet die Kurve des univarianten Gleichgewichtes, auf welcher bei sinkender Temperatur die Reaktion zwischen den Endgliedern der Reihe μ und einem Teil

der Schmelze unter Bildung von Endgliedern der Reihe ν vor sich geht; diese Kurve beginnt natürlich im Punkte q des binären Systems DE . Im Punkte o_2 beginnt die gleichzeitige Krystallisation von B und das System wird dadurch nonvariant. Die Mischkrystalle, die mit den Schmelzen auf der Kurve $q o_2$ im Gleichgewicht stehen, seien durch die Kurven $m m_1$ und $n n_1$ gegeben, und m_1 und n_1 seien die Mischkrystalle, die der Schmelze o_2 entsprechen.

Die Reaktionen, die sich auf der Kurve $q o_2$ und im Punkte o_2 abspielen, lassen sich dann durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:

1. auf der Kurve $q o_2$: Schm. $q o_2 + \text{Kryst. } m m_1 \rightleftharpoons \text{Kryst. } n n_1$,
2. im Punkte o_2 : Schm. $o_2 + \text{Kryst. } m_1 \rightleftharpoons \text{Kryst. } n_1 + \text{Kryst. } B$.

Aus Gleichung 2 geht bereits hervor, daß der Punkt o_2 sich außerhalb des Dreieckes befinden muß, dessen Ecken die drei festen Phasen B , m_1 und n_1 angeben, die mit der Schmelze von der Zusammensetzung o_2' im Gleichgewicht sind. Der Punkt o_2 wird daher kein Minimumpunkt der Temperatur sein. Wenn alles primär oder sekundär ausgeschiedene m_1 umgesetzt und noch Schmelze vorhanden ist, so wird das System wieder univariant und die Schmelze ändert fortan ihre Zusammensetzung auf der Kurve $o_2 u$; die Temperatur sinkt und es krystallisieren gleichzeitig ν und B .

Mit der Schmelze o_3 von der Zusammensetzung des anderen ternären nonvarianten Punktes können dagegen sehr wohl drei feste Phasen im Gleichgewicht sein, die die Ecken eines Dreieckes bilden, innerhalb dessen dieser Punkt gelegen ist. Wenn wir diese Annahme machen, so wird im Punkte o_3 sich die Reaktion nach folgender Gleichung vollziehen:

wo μ_2 ein Mischkrystall der Reihe μ ist, der mit der Schmelze o_3 im Gleichgewicht steht.

Der Punkt o_3 ist demnach ein Minimumpunkt der Temperatur und $o_2 o_3$, die Gleichgewichtskurve der μ -Krystalle mit B , wird außerdem einen Maximalpunkt p aufweisen. Während der Krystallisation im Punkte p ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze nicht und es kann daher dieser Punkt im selben Sinne, wie im vorigen Fall (vergl. S. 383), als der eutektische Punkt des binären Systems $B \mu_1$ angesehen werden, wo μ_1 der Mischkrystall der Reihe μ ist, der mit der Schmelze p im Gleichgewicht ist. Dieser Schnitt teilt vom

Trapez $D'E'C'B'$ ein anderes Trapez $m_1'E'C'B'$ ab, das ganz analog dem mit denselben Buchstaben bezeichneten des vorigen Falles ist. Die Gestalt der Abkühlungskurven, die Zustandsfelder usw. im Dreieck $B'D'\mu_1'$ sind in derselben Weise herzuleiten, wie im Dreieck $A'D'E'$.¹ Es sei nur noch hervorgehoben, daß hier die auf der Ebene des nonvarianten Gleichgewichtes zu errichtende Zeitenpyramide das unregelmäßige Viereck $B'm_1'n_1'o_2'$ zur Basis hat, und daß ihr Scheitelpunkt sich über dem Schnittpunkt x' der beiden Diagonalen dieses Viereckes befindet.

Spezieller Teil.

Einleitung.

Die ternären Legierungen von Blei, Magnesium und Zinn sind bisher noch nicht untersucht worden, wohl aber finden sich zuverlässige Angaben über die drei binären Systeme. Die Legierungen von Blei und Magnesium und von Zinn und Magnesium sind kürzlich von GRUBE² und von KURNAKOW und STEPANOW³ in bester Übereinstimmung sowohl thermisch als mikroskopisch untersucht worden. Über die Legierungen von Blei und Zinn existiert eine große Anzahl von Arbeiten, aus der Zahl derer das in sorgfältigster Weise von KAPP⁴ ausgearbeitete Zustandsdiagramm hervorgehoben sein mag.

Die Diagramme dieser drei binären Systeme finden sich wiedergegeben in Fig. 9 auf S. 387. Sie sind in dem Maßstabe der Projektionsfigur Fig. 10 des ternären Systems und der Schnittdiagramme, die sich auf diese Projektionsfigur beziehen, umgezeichnet worden. Die Konzentrationen in diesen Figuren sind in Gewichtsprozenten angegeben. Das Raumdigramm des ternären Systems (Fig. 12 und Fig. 13) ist dagegen in Atomprozenten konstruiert worden. Die Einheitlichkeit der Darstellung leidet natürlich, wenn bald Gewichts- bald Atomprocente gewählt werden; es mußte jedoch

¹ Vergl. die auf S. 367, Anmerkg. 1, zitierte Mittlg., II. Kap., II, 2, S. 279.

² *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 117; **46** (1905), 76.

³ Mitteilungen aus d. chem. Laboratorium d. Bergakademie St. Petersburg 1905 (russisch).

⁴ Dissertation, Königsberg 1901. Verschiedentlich, so auch neuerdings wieder von STOFFEL, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 137, ist, entgegen anderen Ansichten, behauptet worden, daß Zinn und Blei Mischkrystalle, wenn auch in sehr beschränktem Maße miteinander bilden. Jedoch geht aus der Kurve der elektrischen Leitfähigkeit dieser Legierungen hervor, daß Mischkrystalle in diesem System nicht vorkommen; vergl. GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 397.

diese Darstellungsweise beibehalten werden, weil sonst entweder einige Schnittdiagramme oder das Raummodell unübersichtlich geworden wären.

Fig. 9.

Was die Versuchsanordnung anbetrifft, so war sie im wesentlichen dieselbe, wie sie von GRUBE in seiner Arbeit: Über einige Magnesiumverbindungen¹ beschrieben ist. Es sei nur bemerkt, daß stets ein gleiches Volum (= 5.7 ccm) der Metalle abgewogen wurde.

Alle Temperaturangaben in Figuren, Tabellen und Text beziehen sich auf die Skala des Luftthermometers.

Die thermische Untersuchung.

I. Versuchsreihe.

Tabelle 1.

Nr. d. Schmelze	Konzentrationen in						Temp. d. Beg. d. Krystall. in °	Temp. des Wendepunkts in °	Diff. zw. Temp. d. Beg. d. Kryst. u. Temp. d. Wp. i. °	Temp. des Haltepunkts in °	Zeitd. d. Kryst. bei d. Temp. d. Haltep. in Sek.
	Gewichts-%			Atom-%							
	Mg	Sn	Pb	Mg	Sn	Pb					
1	29.05	70.95	—	66.7	33.3	—	783	—	—	—	—
2	27.6	60.0	12.4	66.8	29.7	3.5	766	741	25	—	—
3	24.7	40.0	35.3	66.7	22.1	11.2	742	689	53	—	—
4	24.4	37.8	37.8	66.7	21.2	12.1	735	686	49	—	—
5	23.0	28.0	49.0	66.7	16.6	16.7	742	661	81	—	—
6	22.2	20.0	57.8	67.1	12.4	20.5	695	—	—	575	50
7	21.4	15.0	63.6	66.9	9.7	23.4	683	—	—	570	75
8	20.7	10.0	69.3	66.9	6.7	26.4	644	—	—	570	110
9	20.5	9.7	69.8	66.8	6.4	26.8	644	—	—	571	115
10	19.8	5.0	75.2	66.8	3.4	29.8	622	—	—	572	185
11	19.5	2.5	78.0	66.8	1.8	31.4	588	—	—	567	200
12	19.06	—	80.94	66.7	—	33.3	551	—	—	—	—

Die bei der Aufnahme der Abkühlungskurven von Schmelzen, deren Zusammensetzung sich im Schnitt $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$ befindet, erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 und dem Schnittdiagramm Fig. 11 zusammengestellt. Die Zahlen auf der Konzentrationsachse dieses Diagramms geben die Nummern der Schmelzen an und finden sich sowohl in der in demselben Maßstab gezeichneten Projektionsfigur Fig. 10 als auch in der Tabelle 1. Diese Darstellungsweise der Konzentrationen ist auch für alle übrigen Schnitte angewandt worden.

¹ Dissertation, Göttingen 1906.

Aus dem Diagramm Fig. 11 ersieht man, daß der Schnitt $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$ sich als ein binäres System ansehen läßt, dessen Komponenten diese beiden Verbindungen sind.

Die Verbindung SnMg_2 bildet mit der Verbindung PbMg_2 zwei Reihen von Mischkrystallen, zwischen denen eine Lücke in der

Fig. 10.

Mischbarkeit auftritt. Die Mischkrystalle der SnMg_2 -reicheren Reihe sollen im folgenden kurz mit α , die der PbMg_2 -reicheren Reihe mit β bezeichnet werden.

Längs der Kurve Eq (Fig. 11) werden primär α -Krystalle aus der Schmelze abgeschieden, deren Zusammensetzung sich auf der Kurve Ea_1 ändert.

Bei 570° vollzieht sich bei der Abkühlung die reversible Reaktion:

Mischkrystall α_1 + Schmelze $q \rightleftharpoons$ Mischkrystall β_1 .

Die Zeitdauer dieser Reaktion wird im Punkte α_1 bei einer Konzentration von etwa 22 Gewichtsprozent Mg, 21 % Sn und 57 % Pb (oder in Atomprozenten: 66.7 % Mg, 13 % Sn und 20.3 % Pb) gleich Null. Dieser Zusammensetzung entspricht der bei 570° gesättigte Mischkrystall α_1 der Reihe α . Die Zusammensetzung der Schmelze, die mit diesem Mischkrystall und dem Endgliede der Reihe β bei

Fig. 11.

570° im Gleichgewicht steht, wird gefunden durch Extrapolation der Kurve Eq bis zum Schnittpunkt q mit der Horizontalen des nonvarianten Gleichgewichts $\alpha_1 q$; darnach ist die Konzentration der Schmelze q etwa 19.3 Gewichtsprozent Mg, 1.2 % Sn und 79.5 % Pb (gleich 66.7 Atomprozent Mg, 0.9 % Sn und 32.4 % Pb).

Zu einer genauen Bestimmung der Konzentration des Endgliedes β_1 der Reihe β konnte die Beobachtung der Zeitdauer der Reaktion bei 570° nicht benutzt werden, da sich β_1 in unmittelbarer Nähe von q befindet. Das Konzentrationsgebiet der primären Ausscheidung der β -Krystalle ist im Gegensatz zu dem der α -Krystalle nur ein sehr eng begrenztes. Dafs es eine Reihe β tatsächlich gibt, geht jedoch mit Sicherheit schon aus dem Umstande hervor, dafs der Schmelzpunkt der Verbindung PbMg_2 (551°) durch geringen Zusatz von SnMg_2 erheblich erhöht wird: die Schmelze q krystallisiert bereits bei einer 19° höher liegenden Temperatur (570°) als die Verbindung PbMg_2 .

Dafs die beiden Verbindungen SnMg_2 und PbMg_2 isomorph sind, war von vornherein zu erwarten, da ihre Formeln vom selben Typus

sind, und Blei und Zinn im periodischen System in einer natürlichen Gruppe benachbarte Elemente sind.

Beschreibung des Raumdiagramms.

Außer dem eben beschriebenen besonders wichtigen Schnitt, wurde noch eine größere Anzahl von anderen Schnitten untersucht.

Fig. 12.

Hierbei ergab es sich, daß außer α - und β -Krystallen, den Verbindungen SnMg_2 und PbMg_2 und den reinen Komponenten Blei, Magnesium und Zinn im ganzen ternären System keine weiteren festen Phasen auftreten. Es kann daher bereits jetzt eine Übersicht über den Verlauf der Krystallisation im ternären System gegeben werden. Die Beweise für die Richtigkeit der hierbei dargelegten Auffassung werden später bei der Besprechung der einzelnen Schnitte gegeben werden.

Fig. 12 ist das Photogramm des aus Gips angefertigten Raummodells, welches sich, wie bereits erwähnt, auf Atomprocente bezieht.

In Fig. 13 sind die wichtigsten Linien dieses Raummodells perspektivisch gezeichnet worden. Beide Figuren veranschaulichen die verschiedenen Flächen der primären Krystallisation und die Kurven des univarianten Gleichgewichts, die diese Flächen begrenzen.

Auf der Fläche $Mg-rs$ (Fig. 13) krystallisiert primär reines Magnesium, auf der Fläche $v-SnMg_2-rsqupov$ krystallisieren α -Krystalle, auf $uqsu$ β -Krystalle; reines Blei krystallisiert auf der Fläche $Pb-upow$ und reines Zinn auf $Sn-vow$. Auf den Grenzkurven dieser Flächen rs , vo , wo und opu krystallisieren zwei Krystallarten gleichzeitig aus den Schmelzen, und zwar auf rs α -Krystalle und Magnesium, auf vo α und Zinn, auf wo Blei und Zinn und auf opu α und Blei.

Fig. 13.

Die Kurve opu weist im Punkte p ein Maximum der Temperatur auf;

mit einer Schmelze von der Zusammensetzung dieses Punktes befindet sich ein α -Krystall und Blei im nonvarianten Gleichgewicht.

Auf der Grenzkurve $sq u$ reagieren die primär ausgeschiedenen α -Krystalle mit der Schmelze unter Bildung von β -Krystallen nach der Gleichung:

q ist hier wiederum ein Maximalpunkt der Temperatur; mit einer Schmelze von der Zusammensetzung dieses Punktes befindet sich der Mischkrystall α_1 der Reihe α und β_1 der Reihe β im nonvarianten Gleichgewicht.

Im Punkte s schneiden sich die drei Flächen der primären Krystallisation von Magnesium, α - und β -Krystallen. Da dieser

Punkt dem eutektischen Punkt des binären Systems $\text{PbMg}_2\text{—Mg}$ sehr nahe liegt, ja praktisch mit ihm zusammenfällt, so kommt die Grenzkurve der Flächen der primären Ausscheidung von Magnesium und von β -Krystallen in Fortfall; eine solche Kurve würde der gleichzeitigen Krystallisation dieser beiden Krystallarten bei sinkender Temperatur entsprochen haben.

Was die Konzentration der Endglieder der beiden Reihen der Mischkrystalle anbetrifft, die mit der Schmelze s und mit Magnesium im Gleichgewicht sind, so ergab die Untersuchung, daß von diesen beiden Mischkrystallen der α -Krystall von α_1 und der β -Krystall von der reinen Verbindung PbMg_2 sich nicht wesentlich unterscheidet.

Im Punkte o stoßen die drei Flächen der primären Krystallisation von Zinn, Blei und α -Krystallen zusammen; dieser Punkt des nonvarianten Gleichgewichts ist ein Minimumpunkt der Temperatur und es krystallisieren daher aus der Schmelze o die genannten drei Krystallarten gleichzeitig bei konstanter Temperatur.

Im Punkte u schneiden sich die drei Flächen der primären Krystallisation von α , β und Blei; da in diesen Punkt die Kurve qu mündet, auf der aus Krystallen der α -Reihe und Schmelzen qu Krystalle der β -Reihe gebildet werden, so muß die Reaktion bei der Temperatur des Punktes u sich durch die Gleichung:

ausdrücken lassen. Demnach dürfte der Punkt u kein Temperaturminimum vorstellen und von ihm aus müßte eine Gleichgewichtskurve zu dem eutektischen Punkt des binären Systems Pb—PbMg_2 zu tieferen Temperaturen hinablaufen; nun liegt jedoch auch hier der genannte eutektische Punkt dem Punkte u sehr nahe, so daß auch hier die Grenzkurve, auf der Blei und β gleichzeitig krystallisieren, in Fortfall kommt.

Was die Zusammensetzung der α -Krystalle anbetrifft, die auf den Grenzkurven vo und opu gleichzeitig mit reinem Zinn resp. mit reinem Blei krystallisieren, so ergab die Untersuchung, daß die Mischbarkeit der beiden Verbindungen SnMg_2 und PbMg_2 bei den Temperaturen dieser beiden Kurven praktisch gleich Null geworden ist; der α -Krystall ist also hier die reine Verbindung SnMg_2 . Ebenso unterscheidet sich die Zusammensetzung des β -Krystalls, der mit der Schmelze u im Gleichgewicht steht, kaum mehr von der reinen Verbindung PbMg_2 . Auf der Grenzkurve qu ändert sich demnach

die Konzentration der α -Krystalle von α_1 bis zu reinem SnMg_2 und der β -Krystalle von β_1 bis zu reinem PbMg_2 .

Die Konzentrationen und Temperaturwerte der wichtigsten Punkte des in Fig. 13 dargestellten ternären Systems sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2.

Bezeichnung in Fig. 13	Konzentrationen in						Schmelz- temperatur in °
	Gewichts-%			Atom-%			
	Mg	Sn	Pb	Mg	Sn	Pb	
<i>Mg</i>	100	—	—	100	—	—	651
<i>r</i>	39	61	—	75.7	24.3	—	565
<i>SnMg₂</i>	29.05	70.95	—	66.7	33.3	—	783
<i>q</i>	19.3	1.2	79.5	66.7	0.9	32.4	570
<i>PbMg₂</i>	19.06	—	80.94	66.7	—	33.3	551
<i>s</i>	33.0	—	67.0	80.7	—	19.3	467
<i>α₁</i>	22.0	21.0	57.0	66.7	13.0	20.3	—
<i>U</i>	3.0	—	97.0	20.8	—	79.2	248
<i>Pb</i>	—	—	100	—	—	100	327
<i>p</i>	1.0	2.5	96.5	7.8	4.0	88.2	300
<i>w</i>	—	65.5	34.5	—	76.8	23.2	189
<i>o</i>	1.5	68.5	30.0	7.9	73.6	18.5	166
<i>Sn</i>	—	100	—	—	100	—	231.5
<i>v</i>	2.5	97.5	—	11.1	88.9	—	209

Nach dem Gesagten ist es leicht, sich eine Vorstellung zu machen über die Lage und Ausdehnung der Flächen der zweiten Knicke, der Horizontalebene der ternären nonvarianten Gleichgewichte und der Zeitenpyramiden, die auf diesen Ebenen konstruiert werden können. Unterhalb der Flächen der primären Krystallisation der reinen Komponenten, d. h. von Magnesium, Blei und Zinn liegen die bekannten Schraubenflächen der sekundären Krystallisation, die immer auftreten, wenn primär eine reine Komponente krystallisiert. Sie werden erhalten, indem man die Erzeugenden parallel zur Basis des Prismas auf den Vertikalachsen der Komponenten *Mg A'*, *Pb B'* und *Sn C'* und auf den Raumkurven *rs*, *upo*, *ow* und *ov* gleiten läßt. Diese Flächen entsprechen der sekundären Krystallisation von Magnesium neben α -Krystallen nach der primären von Magnesium; von Blei neben SnMg_2 und von Blei neben Zinn nach der primären von Blei; von Zinn neben Blei und von Zinn neben SnMg_2 nach der primären von Zinn. Die beiden Flächen der sekundären Krystallisation von Magnesium neben β nach der primären von

Magnesium und von Blei neben PbMg_2 nach der primären von Blei kommen in Fortfall, da, wie wir sahen, die beiden ternären non-varianten Punkte s und u mit den eutektischen Punkten des binären Systems Pb—Mg zusammenfallen.

Die Fläche der sekundären Krystallisation von Magnesium neben α , nach der primären von α und die Fläche der Reaktion der primär ausgeschiedenen α -Krystalle mit der Schmelze unter Bildung von β -Krystallen sind Regelflächen, die erhalten werden beim Gleiten der Erzeugenden parallel zur Basis des Prismas auf den Kurven rs und qs und den in der $D'E'-t$ -Ebene gelegenen Kurven, welche die Zusammensetzung der Mischkrystalle angeben, die auf diesen Raumkurven mit den Schmelzen im Gleichgewicht sind. Alle weiteren Flächen zweiter und darauffolgender Knicke, die, wie gezeigt wurde,¹ im Konzentrationsgebiet des Dreiecks $E'D'A'$ auftreten können, fallen hier fort, wiederum weil im gegebenen Fall der ternäre nonvariante Punkt s mit dem eutektischen Punkt des binären Systems $\text{PbMg}_2\text{—Pb}$ zusammenfällt.

Auch im Konzentrationsgebiet des Trapezes $B'D'E'C'$ gibt es eine Regelfläche, die der Reaktion zwischen primär ausgeschiedenen α -Krystallen mit den Schmelzen qu unter Bildung von β -Krystallen entspricht. Sie wird in ganz analoger Weise konstruiert wie die entsprechende Fläche im Konzentrationsgebiet des Dreiecks $A'D'E'$.

Die übrigen Flächen der sekundären Krystallisation im Gebiete des Trapezes sind jedoch Schraubenflächen, obwohl primär keine reinen Komponenten, sondern α -Krystalle ausgeschieden werden. Dieses folgt aus dem Umstand, daß auf den Grenzkurven vo und opu keine Mischkrystalle, sondern reines SnMg_2 gleichzeitig mit Zinn resp. mit Blei krystallisiert. Diese Schraubenflächen werden jedoch nur dann ihre regelmäßige Gestalt besitzen, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit genügend groß ist, d. h. wenn immer vollständiges Gleichgewicht zwischen den Mischkrystallen in allen ihren Teilen und der Schmelze besteht. Die Untersuchung zeigte, daß diese Bedingung im allgemeinen erfüllt war; nur wenn die Ausgangskonzentration sich unweit vom Schnitt $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$ befand und daher die Menge der bei hohen Temperaturen ausgeschiedenen Mischkrystalle sehr groß war im Verhältnis zu der Menge der Schmelze, die erst bei tieferen Temperaturen krystallisierte, stellte sich dieses Gleichgewicht nicht vollständig ein. Das konnte jedoch

¹ Vergl. II. Kap. II 2, Seite 279 u. f. der auf Seite 367 zitierten Mitteilung.

anders auch gar nicht erwartet werden, zumal wenn man bedenkt, daß die primär ausgeschiedenen Krystalle reicher an Magnesium und daher spezifisch viel leichter sind als die blei- und zinnreiche Schmelze und daher Saigerung auch bei gutem Rühren gar nicht zu vermeiden war.

Im ternären System treten drei Horizontalebenen des nonvarianten Gleichgewichts auf, entsprechend den drei nonvarianten Punkten o , u und s . Die Horizontalebene, die den Punkt o schneidet, erstreckt sich über das Konzentrationsgebiet des Dreiecks $C' E' B'$. Denn in o krystallisieren, wie wir sahen, Blei, Zinn und die Verbindung SnMg_2 . Trägt man durch Senkrechte die Zeitdauer der Krystallisation bei der Temperatur des Punktes o auf diese Ebene auf, so wird eine Pyramide erhalten, deren Scheitelpunkt sich über o befindet und deren Basis das genannte Dreieck ist. Da mit der Schmelze u ebenfalls keine Mischkrystalle, sondern reines SnMg_2 , reines PbMg_2 und Blei im Gleichgewicht sind und der Punkt u außerdem mit dem eutektischen Punkt des binären Systems $\text{Pb}—\text{PbMg}_2$ zusammenfällt, so wird auch hier die Ebene des nonvarianten Gleichgewichts sich über das ganze Gebiet des Dreiecks $B' E' D'$ erstrecken müssen. Der stumpfe Winkel des unregelmäßigen Vierecks, welches nach dem im allgemeinen Teil Gesagten hier zu erwarten ist, wird im gegebenen Fall gleich zwei Rechten, das Viereck dadurch zum Dreieck und der Schnittpunkt der beiden Diagonalen des Vierecks fällt mit dem Punkt u zusammen. Die Basis der Zeitenpyramide ist somit das Dreieck $B' E' D'$ und ihr Scheitel befindet sich über u .

Die dritte Horizontalebene, die durch den Punkt s gelegt ist, erstreckt sich jedoch nicht über das ganze Gebiet des Dreiecks $E' D' A'$, sondern nur über einen Teil desselben, das Dreieck $A' \alpha_1' D'$; denn mit der Schmelze s sind, wie wir sahen, im Gleichgewicht die drei festen Phasen: Magnesium, der Mischkrystall α_1 und ein Mischkrystall der Reihe β , der in seiner Zusammensetzung der reinen Verbindung PbMg_2 jedenfalls sehr nahesteht. Das Maximum der Zeitdauer wird dadurch praktisch auch etwa über dem Punkt s gefunden. — In dem Konzentrationsbereich des Dreiecks $A' \alpha_1' E'$ werden somit keine Haltepunkte bei der Temperatur des Punktes s auf den Abkühlungskurven beobachtet.

II. Versuchsreihe.

Nach dem soeben Dargelegten befindet sich die reine Verbindung SnMg_2 und reines Blei mit einer Schmelze von der

Tabelle 3.

Nr. der Schmelze	Konzentrationen in						Temp. d. Beginns d. Kryst. in °	Sekundäre Krystallisation		Tertiäre Krystallisat.	
	Gewichts- %			Atom- %				Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
	Mg	Sn	Pb	Mg	Sn	Pb					
1	29.05	70.95	—	66.7	33.3	—	783	—	—	—	—
13	28.8	70.0	1.2	66.6	33.1	0.3	776	—	—	—	—
14	26.7	65.0	8.3	65.2	32.5	2.3	762	—	—	162	50
15	24.7	60.0	15.3	63.7	31.7	4.6	753	—	—	161	95
16	22.5	55	22.5	61.8	30.9	7.3	735	189	—	160	(30)
17	20.6	50.0	29.4	60.1	29.8	10.1	722	267	—	—	—
18	16.6	40.0	43.4	55.5	27.4	17.1	676	290	30	—	—
19	13.0	31.5	55.5	50.0	24.9	25.1	644	297	65	—	—
20	8.4	20.0	71.6	40.2	19.5	40.3	540	302	90	—	—
21	5.0	12.5	82.5	29.0	14.8	56.2	493	303	135	—	—
22	4.2	10.0	85.8	25.7	12.5	61.8	474	300	145	—	—
23	2.0	5.0	93.0	14.3	7.4	78.3	373	299	210	—	—
24	1.2	2.8	96.0	9.2	4.4	86.4	350	299	220	—	—
25	1.0	2.5	96.5	7.8	4.0	88.2	300	300	235	—	—
26	—	—	100	—	—	100	327	—	—	—	—

Fig. 14.

Zusammensetzung p , dem Maximalpunkte auf der Kurve des univarianten Gleichgewichts opu (Fig. 13) im nonvarianten Gleichgewicht. Wenn nun aus einer Schmelze aus dem Konzentrationsgebiet des Schnittes $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{Pb}$ primär Mischkrystalle der Reihe α ausgeschieden werden, so müßte im Falle eines vollständigen Umsatzes zwischen den Mischkrystallen und der Schmelze während der Krystallisation das Ende derselben stets in ein und demselben Punkte, im Punkte p , stattfinden. Das Endprodukt der Krystallisation müßte demnach stets aus einem Konglomerat von reinem SnMg_2 und Blei bestehen. Bei der Temperatur des Punktes p müßte ferner auf den Abkühlungskurven aller Schmelzen in der Zusammensetzung dieses Schnittes ein Haltepunkt auftreten, dessen maximale Zeitdauer für eine Anfangskonzentration p beobachtet werden müßte. Gleich Null dürfte diese Zeitdauer erst bei reinem SnMg_2 und reinem Blei werden.

Aus dem in Fig. 14 widergegebenen Diagramm des Schnittes $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{Pb}$ sieht man jedoch, daß die den Punkt p schneidende Horizontale sich nicht über das ganze Konzentrationsgebiet dieses Schnittes erstreckt. Von einer bestimmten Konzentration an verschwindet die Horizontale, es tritt eine nach unten gekrümmte Fortsetzung derselben auf, die schließlich auf eine zweite Horizontale trifft. Die Temperatur derselben ist die des ternären nonvarianten Punktes o (Fig. 13) und es wurden bei derselben von nun an ebenfalls kurze Haltepunkte beobachtet.

Ein solches Erstarrungsbild läßt sich zwanglos erklären, wenn man unvollständigen Umsatz zwischen Schmelze und Mischkrystallen annimmt. Denn gerade in dem Konzentrationsgebiet, in welchem die geschilderte Abnormität auftritt, unterscheiden sich die Schmelzen in ihrer Zusammensetzung nur sehr wenig von den Schmelzen aus dem Schnitt $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$. Infolgedessen krystallisiert der größte Teil der Schmelzen bei relativ hohen Temperaturen in Gestalt von α -Krystallen, die viel PbMg_2 im festen Zustande gelöst enthalten. Nur ein sehr geringer Teil der Schmelze ist bei etwa 700° noch nicht krystallisiert. Es ist daher nicht erstaunlich, daß sich das Gleichgewicht nicht mehr vollkommen einstellt. Das Resultat hiervon ist dasselbe, als ob ein Teil der primär krystallisierten festen Phase ganz aus dem System ausscheidet: die Gesamtkonzentration der noch reagierenden Phasen verschiebt sich zur Zinnecke hin. Auf diese Weise gelangen die Schmelzen aus dem Schnitt $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{Pb}$ hinaus und zum Schluß in den ternären nonvarianten

Punkt *o*; bei größerem Bleigehalt der Ausgangsschmelze wird die Kurve *op* (Fig. 13) der sekundären Krystallisation getroffen, und zwar natürlich bei wachsendem Gehalt an Blei bei immer höheren Temperaturen. Schliesslich hat die Menge der primären Krystallisation bei hoher Temperatur soweit abgenommen, daß bei mittleren Temperaturen noch genügend Schmelze vorhanden ist, damit sich das Gleichgewicht einstellen kann. Von nun an gelangt die Zusammensetzung der Schmelze in den Punkt *p*. Die Krystallisation der noch bleireicheren Schmelzen verläuft jetzt in ganz normaler Weise, wie sie oben beschrieben wurde.

Die Feststellung der Koordinaten des Punktes *p* ($t = 300^{\circ}$; Gewichtsprocente: Pb 96.5, Sn 2.5, Mg 1.0; Atomprocente: Pb 88.2, Sn 4.0 und Mg 7.8) war das wichtigste Ergebnis dieser Versuchsreihe.

III. Versuchsreihe.

Tabelle 4.

Nr. der Schmelze	Konzentrationen in						Temp. des Beginns d. prim. Krystallis. in °	Temp. des Beginns d. sek. Krystallis. in °	Tertiäre Krystallisat.	
	Gewichts-°/o			Atom-°/o					Temp in °	Zeitdauer in Sek.
	Mg	Sn	Pb	Mg	Sn	Pb				
27	—	100	—	—	100	—	231.5	—	—	—
28	0.5	97.5	2.0	2.4	96.4	1.2	212	—	171	(10)
29	1.0	95.0	4.0	4.8	93.0	2.2	208	189	166	20
30	2.0	90.0	8.0	9.3	86.3	4.4	—	189	167	95
31	3.7	80.0	16.3	16.8	74.5	8.7	300	181	171	240
32	5.6	70.0	24.4	24.6	62.8	12.6	380	—	167	425
33	7.5	60.0	32.5	31.8	52.0	16.2	454	189	168	355
34	9.5	50.0	40.5	38.8	41.9	19.3	527	224	168	240
35	11.4	40.0	48.6	45.1	32.3	22.6	601	262	171	110
19	13.0	31.5	55.5	50.0	24.9	25.1	644	297	—	—
36	13.8	27.5	58.7	52.4	21.4	26.2	645	274	250	55
37	14.2	25.0	60.8	53.7	19.3	27.0	652	282	246	125
38	15.3	20.0	64.7	56.7	15.1	28.2	670	383	250	120
39	16.1	15.0	68.9	59.0	11.3	29.7	655	492	248	65
40	17.0	10.0	73.0	61.5	7.4	31.1	642	540	245	55
41	17.8	6.0	76.2	63.6	4.4	32.0	628	566	246	25
42	18.0	5.0	77.0	64.1	3.7	32.2	617	571	252	—
43	18.5	2.5	79.0	64.4	1.8	32.8	605	566	254	—
12	19.06	—	80.94	66.7	—	33.3	551	—	—	—

In Tabelle 4 und Fig. 15 sind die Resultate der thermischen Analyse, die sich auf den Schnitt $\text{Sn} \longleftrightarrow \text{SnMg}_2$ beziehen, zusammengestellt. (Vgl. hierzu auch Fig. 10.)

Die Kurven Ca , ab und bD sind die Schnittlinien durch die Flächen der primären Krystallisation von reinem Zinn, der Mischkrystalle der α -Reihe und der β -Reihe.

In der Linie $(v)(o)$ wird die Schraubenfläche der sekundären Krystallisation von SnMg_2 und Zinn geschnitten und zwar in ihrem horizontalen Teil von (v) bis a — nach der primären Krystallisation

Fig. 15.

von Zinn, und von a bis (o) — nach der primären der α -Krystalle. $(o)(p)(u)$ ist die Schnittlinie durch die Fläche der sekundären Krystallisation von Pb und SnMg_2 nach der primären von α . $(u)b$ ist die Schnittlinie durch die Regelfläche, welche sich auf das Gleichgewicht zwischen den primär ausgeschiedenen α -Krystallen, den Schmelzen und den β -Krystallen bezieht. Die den Punkt (o) und (u) schneidenden Horizontalen entsprechen den beiden Horizontalebenen des ternären nonvarianten Gleichgewichts.

Wichtig war die Feststellung der Koordinaten des Punktes a ($t = 189^\circ$, Gewichtsprozente: Mg 2.0, Sn 90.0 und Pb 8.0), weil a ein Punkt der Raumkurve vo (vgl. Fig. 13) ist. Der Punkt b ist ein Punkt der Grenzkurve qu , seine Koordinaten konnten nicht

genau festgestellt werden, er liegt jedenfalls sehr nahe der reinen Verbindung PbMg_2 .

Der Maximalpunkt (p) auf der Kurve der sekundären Krystallisation (o)(p)(u) wurde bei einer Anfangskonzentration gefunden, welche durch den Schnittpunkt der beiden Diagonalen des Trapezes, d. h. dieses Schnittes mit dem vorigen, bestimmt ist. Gleichzeitig wird die Zeitdauer der Krystallisation bei den Temperaturen der Punkte o und u für diese Ausgangskonzentration gleich Null. Daraus folgt, daß mit der Schmelze p , wie bereits dargelegt wurde, reines SnMg_2 und Blei sich im nonvarianten Gleichgewicht befinden; ferner, daß auch bei den Temperaturen von o und u reines SnMg_2 und keine Mischkrystalle mehr krystallisieren; denn man findet die den eutektischen Punkten o und u entsprechenden Haltepunkte im ganzen Konzentrationsgebiet des untersuchten Schnittes. Aus diesem Schluß folgt weiter, daß die Horizontalprojektionen der Punkte (o) und (u), bei welchen das Maximum der Zeitdauer dieser Haltepunkte gefunden wurde, sich im Konzentrationsdreieck mit SnMg_2 und den Punkten o und u auf Geraden befinden müssen (dem Punkt (o) entspricht eine Anfangskonzentration: Gewichtsprocente Mg 6, Sn 27, Pb 25; dem Punkt (u): Mg 14, Sn 27, Pb 59). Diese Schlussfolgerung konnte später bei der Feststellung der Lage der Punkte o und u bestätigt werden.

IV. Versuchsreihe.

Tabelle 5.

Nr. der Schmelze	Konzentrationen in						Temp. des Beginns der Krystall. (binäre Kryst.) in °	Ternäre Krystallisation	
	Gewichts-%			Atom-%				Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
	Mg	Sn	Pb	Mg	Sn	Pb			
44	2.5	97.5	—	11.1	88.9	—	209	—	—
30	2.0	90.0	8.0	9.3	86.3	4.4	189	167	95
45	1.8	85.0	13.2	8.7	83.9	7.4	183	169	155
46	1.6	75.0	23.4	8.1	77.9	14.0	172	169	280
47	1.5	68.5	30.0	7.9	73.6	18.5	—	166	530
48	1.5	65.0	33.5	8.0	71.0	21.0	—	165	460
49	1.4	60.0	38.6	7.7	67.4	24.9	184	167	410
50	1.3	50.0	48.7	7.5	59.2	33.3	207	165	355
51	1.0	34.0	65.0	6.4	44.5	49.1	240	165	235
52	1.0	19.0	80.0	7.0	27.2	65.8	269	165	100
25	1.0	2.5	96.5	7.8	4.0	88.2	300	—	—

Der Punkt p (Fig. 13) ist bereits früher festgelegt worden (vgl. S. 399); ferner wurde bereits ein Punkt der Kurve vo (Fig. 13), der Punkt a bestimmt (vgl. S. 400). Der Punkt v ist der eutektische des binären Systems Sn—SnMg₂ und daher ebenfalls bekannt. So war es möglich, die Lage der Raumkurven vo und op zu extrapolieren; um die Richtigkeit dieser Extrapolation zu prüfen, wurde eine Reihe von Schmelzen des Schnittes vop untersucht. Die Er-

Fig. 16.

gebnisse dieser Versuche sind in Fig. 16 und Tabelle 5 zusammengestellt. Da für keine Schmelze mehr als ein Knick und ein Haltepunkt auf den Abkühlungskurven gefunden wurde, so ist die Richtigkeit der Extrapolation der genannten Kurven durch diese Versuche erwiesen.

Zu Beginn der Krystallisation scheiden sich auf den Kurven vo und op zwei Krystallarten ab, und zwar auf der Kurve vo Zinn und SnMg₂ und auf der Kurve op Blei und SnMg₂; im Punkte o bei 166° krystallisieren gleichzeitig Zinn, Blei und SnMg₂.

Die Beobachtung der Zeitdauer der Krystallisation bei der Temperatur des ternären eutektischen Punktes o gestattet eine genaue Bestimmung der Konzentration dieses Eutektikums; die Abkühlungskurve einer Legierung von der Zusammensetzung: Gewichtsprozent: Mg 1.5, Sn 68.5, Pb 30.0; Atomprozent: Mg 7.9, Sn 73.6, Pb 18.5 wies einen maximalen Haltepunkt bei 166° auf und gleichzeitig war der Knick der sekundären Krystallisation oberhalb dieses Haltepunktes verschwunden. Dafs die Zeitdauer der Haltepunkte erst bei v und p Null wird, beweist wiederum, dafs bei der Temperatur des Punktes o kein Mischkrystall der Reihe α , sondern reines SnMg₂ gleichzeitig mit Blei und Zinn krystallisiert.

V. Versuchsreihe.

Tabelle 6.

Nr. der Schmelze	Konzentrationen in						Temp. d. Beg. d. prim. Kryst. in °	Temp. d. Beg. d. sek. Kryst. in °	Tertiäre Krystallisat.	
	Gewichts-%			Atom-%					Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
	Mg	Sn	Pb	Mg	Sn	Pb				
54	20.0	5.0	75.0	67.0	3.4	29.6	628	571	—	—
41	17.8	6.0	76.2	63.6	4.4	32.0	628	566	246	25
55	16.0	7.0	77.0	60.4	5.4	34.2	625	554	250	50
56	14.0	8.0	78.0	56.4	6.6	37.0	597	496	251	80
57	12.0	9.0	79.0	51.8	8.0	40.2	582	397	250	120
58	10.0	10.0	80.0	46.7	9.5	43.8	559	336	249	170
59	8.0	11.0	81.0	40.4	11.4	48.2	533	275	250	210
60	7.0	11.5	81.5	37.0	12.4	50.6	519	261	252	145
61	6.0	12.0	82.0	33.1	13.6	53.3	508	291	247	35
21	5.0	12.5	82.5	29.0	14.8	56.2	493	303	—	—

Fig. 17.

In der graphischen Darstellung der in Tabelle 6 zusammengestellten Versuche ist, der besseren Übersicht wegen, der Maßstab sowohl in dem Schnittdiagramm Fig. 18, als auch in der Projektionsfigur Fig. 17, auf welche sich dieses Diagramm bezieht, doppelt so groß gewählt worden als in den Figuren, welche die bis jetzt besprochenen Versuche veranschaulichen.

Fig. 18.

cd (Fig. 18) ist eine Schnittlinie durch die Fläche der primären Krystallisation der α -Krystalle; $e(u)$ durch die Regelfläche, die den Gleichgewichten zwischen den α -Krystallen, den Schmelzen und den β -Krystallen entspricht; $(u)(p)$ durch die Schraubenfläche der sekundären Krystallisation von Blei neben SnMg_2 nach der primären von α .

Die den Punkt (u) schneidende Horizontale entspricht der durch den Punkt u der Raumfigur (Fig. 13) gelegten Horizontalebene des ternären nonvarianten Gleichgewichtes. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 248° , der Temperatur desselben, wird erst für die beiden Endkonzentrationen des untersuchten Schnittes, Nr. 54 und Nr. 21, gleich Null gefunden. Dieselben befinden sich aber zugleich in den Schnitten $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$ und $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{Pb}$. Daraus folgt, daß bei 248° kein Mischkrystall der Reihe α , sondern reines SnMg_2 krystallisiert.

Daß Maximum der Zeitdauer der Krystallisation bei 248° wird für den Punkt (u) gefunden. Die entsprechende Anfangskonzentration ist in Gewichtsprozenten 11.3 % Sn, 7.5 % Mg und 81.2 % Pb.

Die Gerade, die im Konzentrationsdreieck diesen Punkt mit SnMg_2 verbindet, mündet im eutektischen Punkt des binären Systems $\text{PbMg}_2 - \text{Pb}$; außerdem wurde die Temperatur der Haltepunkte im ternären System, sowie in dem genannten binären System im Mittel übereinstimmend zu 248° bestimmt. Daraus folgt, daß

der Punkt des ternären nonvarianten Gleichgewichtes u dem eutektischen Punkt des binären Systems $\text{PbMg}_2\text{—Pb}$ jedenfalls sehr nahe liegt.

VI., VII. und VIII. Versuchsreihe.

Tabellen 7, 8 und 9.

Nr. der Schmelze	Konzentrationen in						Temp. d. Beg. d. prim. Kryst. in °	Temp. d. Beg. d. sek. Kryst. in °	Tertiäre Krystallisat.	
	Gewichts-%			Atom-%					Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
	Mg	Sn	Pb	Mg	Sn	Pb				
7.										
62	4.0	—	96.0	26.2	—	73.8	300	—	246	—
63	3.8	0.2	96.0	25.1	0.3	74.6	332	295	248	290
64	3.6	0.4	96.0	24.0	0.6	75.4	344	266	247	295
65	3.0	1.0	96.0	20.7	1.5	77.8	360	255	250	220
66	2.0	2.0	96.0	14.6	3.0	82.4	372	281	249	100
24	1.2	2.8	96.0	9.2	4.4	86.4	350	299	—	—
8.										
67	3.0	—	97.0	20.8	—	79.2	—	247	—	—
68	2.52	0.52	96.86	18.0	0.7	81.3	335	250	248	175
69	2.2	1.0	96.8	15.9	1.5	82.6	338	267	248	150
70	1.8	1.52	96.68	13.4	2.3	84.3	349	272	250	75
71	1.4	2.0	96.6	10.6	3.1	86.3	345	294	245	30
25	1.0	2.5	96.5	7.8	4.0	88.2	—	300	—	—
9.										
26	—	—	100	—	—	100	327	—	—	—
72	0.46	0.44	99.0	3.8	0.7	95.5	309	288	246	10
73	1.2	1.0	97.8	9.3	1.5	89.2	319	289	247	50
74	1.4	1.2	97.4	10.7	1.9	87.4	335	288	249	55
75	1.6	1.4	97.0	12.0	2.0	86.0	347	286	250	60
70	1.8	1.52	96.68	13.4	2.3	84.3	349	272	250	75

Zur definitiven Feststellung der räumlichen Lage des Punktes u und der Grenzkurven qu und pu (Fig. 13) wurden in dem in Frage kommenden Konzentrationsgebiet noch die in Tabellen 7, 8, 9 und Figg. 19 I, II, III und IV wiedergegebenen Versuche ausgeführt. Der Maßstab in diesen Figuren ist bezüglich der Temperaturachse doppelt und bezüglich der Konzentrationsachse fünfmal so groß gewählt worden als in den Figg. 10, 11, 14 und 15.

$(u)(h)(I)$, $u(p)(II)$ und $k(i)(III)$, die Fläche derselben sekundären Krystallisation nach der primären von Blei in der Kurve $k(B)$.

Die drei Horizontalen in I, II und III sind die Schnittlinien durch die Horizontalebene der Krystallisation bei der Temperatur des Punktes u .

Die Horizontalprojektion des Punktes (u) in Fig. 19 I, in welchem das Maximum der Zeitdauer der Krystallisation bei 248° gefunden wurde, dient in der bereits mehrfach angewandten Weise zur Bestimmung der Lage des Punktes u . Die (u) entsprechende Anfangskonzentration ist in Gewichtsprozenten: Mg 3.4, Sn 0.6, Pb 96. Darnach befindet sich (u) wiederum auf einer Geraden, die im Konzentrationsdreieck SnMg_2 mit dem eutektischen Punkt des binären Systems SnMg_2 —Pb verbindet, und zwar, wie aus dieser Bestimmung hervorgeht, in unmittelbarer Nähe von diesem Punkt.

Der Punkt $g(I)$, ein Punkt der Grenzkurve qu wird gefunden aus dem Schnittpunkt der Kurven hg und $(u)g$. Seine Koordinaten konnten nicht genau bestimmt werden, da sich g in unmittelbarer Nähe von f befindet.

Aus Fig. 19 II ersehen wir, daß die Fläche der sekundären Krystallisation von Blei und SnMg_2 nach der primären von α die Horizontalebene des ternären nonvarianten Gleichgewichts im eutektischen Punkt des binären Systems PbMg_2 —Pb schneidet. Das kann nur dann der Fall sein, wenn u mit diesem Punkt praktisch zusammenfällt. Fig 19 III diene hauptsächlich zur Bestimmung der Lage der Raumkurve pu ; der Punkt k dieser Kurve wurde bei einer Konzentration von 0.8 Mg, 0.8 Sn und 98.4 Pb in Gewichtsprozenten gefunden. Sein Temperaturwert beträgt 288° .

IX. Versuchsreihe.

(S. Tabelle 10, S. 408.)

Das aus den in Tabelle 10 zusammengestellten Versuchen entworfene Schnittdiagramm ist durch Fig. 20 wiedergegeben. Die Lage des Schnittes im Konzentrationsdreieck ist aus Fig. 10 zu ersehen.

Da dieser Schnitt von der Mg-Ecke aus geführt ist, so müssen alle Schmelzen von A bis n infolge der primären Krystallisation von reinem Magnesium immer in ein und denselben Punkt der Kurve rs (Fig. 13) gelangen, welcher in Fig. 20 bei n liegt. Daher muß der zweite Knick auf den Abkühlungskurven der Schmelzen dieses Konzentrationsgebietes immer bei der Temperatur des Punktes n ,

Tabelle 10.

Nr. der Schmelze	Konzentrationen in						Temp. d. Beg. der primären Krystall. in °	Temp. d. Beg. d. sek. Kryst. in °	Temp. d. Endes d. sek. Kryst. in °
	Gewichts-%			Atom-%					
	Mg	Sn	Pb	Mg	Sn	Pb			
76	100	—	—	100	—	—	651	—	—
77	90.0	5.0	5.0	98.2	1.1	0.65	631	—	—
78	80.0	10.5	10.0	96.2	2.4	1.4	618	—	—
79	70.0	15.0	15.0	93.5	4.1	2.4	605	554	—
80	60.0	20.0	20.0	90.4	6.1	3.5	577	558	537
81	55.0	22.5	22.5	89.0	7.0	4.0	563	553	529
82	50.0	25.0	25.0	86.1	8.8	5.1	—	551	527
83	45.0	27.5	27.5	83.7	10.3	6.0	602	550	520
84	40.0	30.0	30.0	80.6	12.3	7.1	665	529	487
85	30.0	35.0	35.0	72.7	17.3	10.0	725	487	—
4	24.4	37.8	37.8	66.7	21.2	12.1	735	—	—

Fig. 20.

bei 554°, auftreten. Bei weiterer Wärmeentziehung ändert sich dann die Konzentration und Temperatur des Restes der Schmelzen auf der Raumkurve *rs* (Fig. 13), weshalb die Krystallisation mit einem Intervall abschließt. Die Horizontale *xn* (Fig. 20) ist demnach keine eutektische, sondern gibt nur die Lage einer Reihe zweiter Knicke auf den Abkühlungskurven an.

ny ist die Schnittlinie mit der Schraubenfläche der sekun-

dären Krystallisation von Mg neben α -Krystallen, nach der primären von α -Krystallen.

Wie aus Tabelle 10 zu ersehen ist, konnte auf den Abkühlungskurven ein an den zweiten Knick sich anschließendes Krystallisationsintervall beobachtet werden; dieses Intervall entspricht der Krystallisation auf der Grenzkurve rs .

Wenn für die Schmelzen mit geringem Blei- und Zinngehalt ein zweiter Knick überhaupt nicht zur Beobachtung gelangte, so darf daraus nicht auf das Vorkommen ternärer Mischkrystalle geschlossen werden. Vielmehr ist es wahrscheinlich, daß wegen geringen thermischen Effektes der Beginn der sekundären Krystallisation der Beobachtung entging, wie auch GRUBE¹ bei der Ausarbeitung der Zustandsdiagramme der binären Systeme Mg—Pb und Mg—Sn auf den Abkühlungskurven der magnesiumreichen Schmelzen einen eutektischen Haltepunkt nicht mehr beobachten konnte. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprach auch die mikroskopische Untersuchung: selbst auf dem Schliff der erkalteten Schmelze Nr. 77, einer Legierung mit nur 1.1% Sn und 0.65% Pb (in Atomprozenten), waren sekundär krystallisierte α -Krystalle deutlich zu erkennen.

Haltepunkte bei der Temperatur des ternären nonvarianten Punktes s wurden nirgends beobachtet. Daraus folgt, daß dieser Schnitt sich ganz in dem Gebiet befindet, in welchem Schlußerstarrung auf der Grenzkurve rs stattfindet. Zu einer Ausscheidung der Mischkrystalle der Reihe β kommt es demnach hier überhaupt nicht. Wichtig war die Feststellung der Koordinaten des Punktes n , der sich auf der Raumkurve rs befindet: $t = 554^{\circ}$; Konzentration in Gewichtsprozenten: Mg 52%, Sn 24%, Pb 29%.

X., XI. und XII. Versuchsreihe.

(S. Tabellen 11, 12 u. 13, S. 410.)

Um die räumliche Lage der Grenzkurven rs und qs und des ternären nonvarianten Punktes s (Fig. 13), sowie die Konzentrationen der mit der Schmelze s im Gleichgewicht stehenden Mischkrystalle der Reihen α und β zu bestimmen, wurden die in den Tabellen 11, 12 und 13 zusammengestellten Versuche ausgeführt; dieselben sind in den Schnittdiagrammen Figg. 21 I, II und III graphisch dargestellt. I bezieht sich auf das Konzentrationsdreieck Fig. 10, ist aber im verdoppelten Maßstab gezeichnet worden, II und III beziehen sich auf Fig. 17.

¹ Siehe Anmerkung 2 auf S. 386 und 1 auf S. 388.

Tabellen 11, 12 u. 13.

Nr. der Schmelze	Konzentrationen in						Temp. d. Beg. d. prim. Kryst. in °	Temp. d. Beg. d. sek. Kryst. in °	Tertiäre Krystallisat.	
	Gewichts-%			Atom-%					Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
	Mg	Sn	Pb	Mg	Sn	Pb				
11.										
86	55.0	—	45.0	91.4	—	8.6	573	467	—	—
87	50.0	5.0	45.0	88.7	1.8	9.5	552	508	467	5
88	45.0	10.0	45.0	86.0	3.9	10.1	—	524	469	10
89	42.5	12.5	45.0	84.5	5.0	10.5	546	514	467	5
90	40.0	15.0	45.0	82.7	6.4	10.9	588	512	467	5
12.										
91	40.0	—	60.0	85.0	—	15.0	509	467	—	—
92	37.0	1.5	61.5	83.0	0.7	16.3	487	475	468	50
93	35.0	2.5	62.5	81.6	1.2	17.2	502	474	467	70
94	32.0	4.0	64.0	79.3	2.0	18.7	539	474	468	100
95	25.0	7.5	67.5	72.4	4.5	23.1	613	536	466	60
96	22.0	9.0	69.0	68.9	5.7	25.4	633	556	468	15
9	20.5	9.7	69.8	66.8	6.4	26.8	644	571	—	—
13.										
97	22.0	—	78.0	70.5	—	29.4	552	464	—	—
98	22.0	1.0	77.0	70.4	0.6	29.0	564	555	464	38
99	22.0	2.0	76.0	70.2	1.3	28.5	572	553	465	35
100	22.0	5.0	73.0	69.7	3.2	27.1	607	551	467	26
101	22.0	7.0	71.0	69.2	4.5	26.3	625	549	466	20
102	22.0	9.0	69.0	68.9	5.7	25.4	631	551	467	15

In Figg. 21 sind $ab(I)$ und $ef(II)$ Schnittlinien durch die Flächen der primären Krystallisation von Magnesium, $bc(I)$, $fg(II)$ und $km(III)$ durch die Fläche der primären Krystallisation von α , $ik(III)$ durch die der β -Krystalle.

$(s)b(I)$ und $(s)f(II)$ entsprechen der sekundären Krystallisation von α neben Magnesium nach der primären von Magnesium, $bd(I)$ und $fs(II)$ derselben sekundären Krystallisation nach der primären von α ; $s_1h(II)$ und kn sind Schnittlinien durch die Regelfläche der Gleichgewichte zwischen α -Krystallen mit Schmelzen und β -Krystallen.

Die Horizontalen in I, II und III sind Schnittlinien durch die Ebene des nonvarianten Gleichgewichtes, die durch den Punkt s gelegt ist. In diesem Punkt verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

Die Temperatur der Haltepunkte im ternären System, sowie im binären System $\text{Mg}—\text{PbMg}_2$ wurde im Mittel übereinstimmend zu 467° gefunden.¹ Darnach liegt auch hier der ternäre non-variante Punkt s dem eutektischen Punkt des binären Systems so nahe, daß eine praktische Unterscheidung nicht möglich ist.

Die Konzentration des mit der Schmelze s im Gleichgewicht stehenden Endgliedes der Mischkristallreihe α kann aus den in Fig. 21 I und II wiedergegebenen Schnittdiagrammen und den entsprechenden Konzentrationsfiguren Fig. 10 und Fig. 17 annähernd bestimmt werden. Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von der Zusammensetzung des Schnittes I wurden, wie aus Tabelle 11 zu ersehen ist, kurze Haltepunkte bei der Temperatur des Punktes s beobachtet. Für die Schmelze Nr. 90 (Gewichtsprocente: 40.0 Mg, 15.0 Sn, 45.0 Pb; Atomprocente: 82.7 Mg, 6.4 Sn, 10.9 Pb) konnte dieser Haltepunkt gerade noch beobachtet werden. Diese Konzentration befindet sich demnach dicht an der Grenze der Ausdehnung der eutektischen Horizontalebene. Verbindet man daher den

¹ GRUBE gibt die Schmelztemperatur des Eutektikums $\text{PbMg}_2—\text{Mg}$ zu 459° , KURNAKOW und STEPANOW zu 475° ; meine Bestimmung zu 467° liegt somit in der Mitte zwischen diesen beiden Angaben.

Punkt Nr. 90 in dem Konzentrationsdreieck Fig. 10 mit Mg durch eine Gerade, so wird die Verlängerung derselben die Schnittlinie $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$ etwa bei der Konzentration des Mischkrystalls der Reihe α , der mit der Schmelze s im Gleichgewicht ist, schneiden müssen. Hiernach ist die Zusammensetzung dieses Mischkrystalls α , 19.5 Gewichtsprozent Sn, 22 % Mg und 58.5 % Pb. Vermutlich ist diese Bestimmung nicht ganz richtig und ist der Bleigehalt zu hoch und der Zinngehalt zu niedrig gefunden worden.

Die dem Punkt s_1 in Fig. 21 II entsprechende Anfangskonzentration ist in Gewichtsprozenten: 4.5 % Mg, 30.7 % Sn und 64.8 % Pb. Wenn wir diesen Punkt mit dem Punkt s im Konzentrationsdreieck durch eine Gerade verbinden, so schneidet die Verlängerung derselben den Schnitt $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$ in einem Punkte, welcher die Zusammensetzung desjenigen α -Krystalles anzeigt, der mit der Schmelze s (Fig. 13) koexistiert. Hiernach ist die Konzentration von α_s in Gewichtsprozenten: 22 % Mg, 21 % Sn und 57 % Pb.

Diese beiden Bestimmungen ergeben somit eine übereinstimmende Zusammensetzung für α_s und α_1 ,¹ das heißt für den Mischkrystall der Reihe α , der mit der Schmelze s bei 467°, und für den Mischkrystall derselben Reihe, der mit der Schmelze q (Fig. 13) bei 570° im Gleichgewicht steht.

Die Konzentration des bei 467° gesättigten Mischkrystalles der Reihe β konnte mit Sicherheit nicht ermittelt werden. Jedenfalls steht er in seiner Zusammensetzung der reinen Verbindung PbMg_2 sehr nahe.

b (Fig. 21 I) und f (Fig. 21 II) sind Punkte der Raumkurve rs (Fig. 13). Daher war die Bestimmung ihrer Koordinaten von Wichtigkeit. Für b wurde gefunden $t = 524^\circ$; Gewichtsprocente 11 % Sn, 44 % Mg und 45 % Pb; für f : $t = 475^\circ$; Gewichtsprocente 1.8 % Sn, 36.3 % Mg und 61.9 % Pb.

k in Fig. 21 III ist ein Punkt der Raumkurve qs (Fig. 13), seine Koordinaten konnten jedoch nicht genau bestimmt werden, weil er sich in unmittelbarer Nähe von dem Punkte i befindet.

Die Struktur der Legierungen.

Durch die mikroskopische Untersuchung der Schliffflächen der Reguli wurden die aus dem Zustandsdiagramm gezogenen Schlussfolgerungen im ganzen Umfang bestätigt.

So waren die Schliffflächen der erkalteten Schmelzen aus dem Konzentrationsgebiet des Schnittes $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$ überein-

¹ Vergleiche S. 390.

stimmend mit dem Diagramm desselben (Fig. 11) von E bis α_1 ganz homogen und es konnten meistens nur undeutliche Konturen der Mischkrystalle der Reihe α bemerkt werden. In Fig. 1 auf Tafel VI ist das Photogramm eines Schliffes aus diesem Konzentrationsgebiet (Schmelze Nr. 4, Gewichtsprocente: 37.8 Pb, 37.8 Sn, 24.4 Mg) wiedergegeben. Die Legierung besteht fast ausschließlich aus großen, ziemlich homogenen Polyedern, mit sehr geringen Mengen von Magnesium, welche den hellen Flecken zwischen den Polygonen entsprechen. Diese geringe Beimengung von Magnesium kommt daher, daß die Gesamtzusammensetzung der Legierung sich nicht genau in dem Schnitt $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$ befindet.

Da die Legierung sehr spröde ist, so springen aus derselben beim Schleifen leicht Lamellen heraus, wodurch auf der Schlißfläche Vertiefungen entstehen, die auf den ersten Blick für ein zweites Strukturelement gehalten werden könnten.

Überschreiten wir die Konzentration α_1 und nähern wir uns der Zusammensetzung der Verbindung PbMg_2 , so erscheint im mikroskopischen Gesichtsfeld ein neues Strukturelement, das von den Mischkrystallen der Reihe α , die einen bläulichen Farbenton besitzen, durch seine hellgelbe Farbe unterschieden ist. Es sind dies die Mischkrystalle der Reihe β , deren Menge von α_1 bis β_1 beständig zunimmt, und die von β_1 bis zu reinem PbMg_2 das ganze Gesichtsfeld ausfüllen.

Auf dem Schliffe der erkalteten Schmelze Nr. 8 (Gewichtsprocente: 69.3 Pb, 10.0 Sn, 20.7 Mg) müssen nach dem Diagramm Fig. 11 die beiden Strukturelemente etwa in gleicher Menge vorhanden sein. In Fig. 2 auf Tafel VI sieht man in bester Übereinstimmung hiermit die dunkler gefärbten Krystalle der Reihe α neben den helleren der Reihe β . Die zerfetzten Konturen der Krystalle sind charakteristisch für den Fall, daß sich aus einer Krystallart und Schmelze bei einer bestimmten Temperatur eine zweite Krystallart gebildet hat.

Alle Legierungen aus dem Konzentrationsgebiet des Schnittes $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$ (Fig. 11) waren von vielen großen Poren durchsetzt, sie waren alle sehr spröde und brüchig und oxydierten sich schnell, ebenso wie die reinen Verbindungen SnMg_2 und PbMg_2 ¹ an feuchter Luft.

Die Reguli aus dem Konzentrationsgebiet der primären Ausscheidung der α -Mischkrystalle und der sekundären Krystalli-

¹ Vergl. Anmerkg. 2 auf S. 386 und 1 auf S. 388.

sation dieser Mischkrystalle neben Magnesium wurden mit zunehmendem Magnesiumgehalt weniger brüchig, waren sonst aber äußerlich sehr ähnlich den ganz aus α -Krystallen bestehenden.

In Fig. 3 auf Tafel VI sieht man das Photogramm der Schlifffläche einer Legierung mit 35 % Pb, 35 % Sn und 30 % Mg (in Gewichtsprozenten; Nr. der Schmelze 85, Schnittdiagramm Fig. 20). Die dunkler gefärbten, primär ausgeschiedenen α -Krystalle sind von hellerem Magnesium umgeben, welches sekundär auf der Raumkurve rs krystallisierte bei gleichzeitigem weiteren Wachstum der α -Krystalle.

Fig. 4 (Tafel VI) zeigt einen Schliff mit größerem Magnesiumgehalt (45.0 % Pb, 15 % Sn und 40 % Mg in Gewichtsprozenten; Schmelze Nr. 90, Fig. 21 I). Die primär ausgeschiedenen α -Krystalle haben sich hier besser ausbilden können; auf dem Photogramm sieht man auf der rechten Seite einen Teil eines solchen α -Krystalles, der dunkler gefärbt ist; er hatte die Gestalt eines wohlausgebildeten Würfels. Die weißen Flecke, welche diesen Krystall umgeben, sind Magnesium, welches gleichzeitig mit den Mischkrystallen α auf der Raumkurve rs (Fig. 13) in Gestalt eines Pseudo-Eutektikums von schöner lamellarer Struktur krystallisiert. Schöne Lamellen eines solchen Pseudo-Eutektikums, welches der sekundären Krystallisation auf der Raumkurve rs entspricht, zeigt Fig. 5 auf Tafel VI. Die Ausgangskonzentration (Gewichtsprocente: 25 Pb, 25 Sn, 50 Mg; Schmelze Nr. 82, Fig. 20) befindet sich in unmittelbarer Nähe der Grenzkurve rs . Die wenigen primär ausgeschiedenen α -Krystalle, die über den ganzen Schliff verstreut waren, sind auf dem Photogramm nicht zu sehen; es waren gut ausgebildete Würfel und Polygone, die in eine Grundmasse eingebettet waren, deren Struktur durch Fig. 5 (Tafel VI) wiedergegeben ist.

Fig. 6 auf Tafel VI zeigt den Schliff einer Legierung mit primär krystallisiertem Magnesium (Gewichtsprocente: 15 Pb, 15 Sn, 70 Mg; Schmelze Nr. 79, Fig. 20); das spezifisch viel leichtere Magnesium nimmt in Gestalt unregelmäßiger weißer Polygone fast das ganze Gesichtsfeld ein und ist von dunkler gefärbten, sekundär krystallisierten α -Krystallen umgeben.

Die Legierungen, in denen während der Krystallisation die primär ausgeschiedenen α -Krystalle mit der Schmelze auf der Raumkurve qs unter Bildung von β -Krystallen reagiert hatten, und deren Schlußerstarrung im Punkte s stattgefunden hatte, zeigten übereinstimmend hiermit auf ihren Schliffflächen drei Strukturelemente:

dunklere bläuliche α -Kristalle, gelbliche β -Kristalle und weißes Magnesium.

Die Legierungen aus dem Konzentrationsgebiet des Trapezes $D' B' C' E'$ (Fig. 13) waren nur schwierig zu schleifen, da die Grundmasse aus einem sehr weichen zinn- oder bleireichen Konglomerat besteht. Fig. 7 auf Tafel VII entspricht einer Legierung von der Zusammensetzung Gewichtsprocente: 32.5 Pb, 60 Sn, 7.5 Mg (Schmelze Nr. 33, Fig. 15). Man unterscheidet primär ausgeschiedene α -Kristalle von dem sekundär gebildeten Gemenge der α -Kristalle und Blei und das ternäre Eutektikum o (Fig. 13), welches aus Zinn, Blei und SnMg_2 besteht. Die primär ausgeschiedenen α -Kristalle sind die großen weißen Polygone; sie waren sehr viel härter als ihre Umgebung und gruben sich daher beim Schleifen tief in dieselbe ein; hiervon rühren auch die schwarzen Zonen her, die sie umgeben, dieselben sind nichts weiter als Löcher. Das sekundär kristallisierte Blei hebt sich in Gestalt dunkler Flecken von dem viel zinnreicheren Eutektikum o ab. Die Struktur dieses Eutektikums o ist in Fig. 7 Tafel VII nicht kenntlich, die angewandte Vergrößerung war dazu zu schwach. Eine Legierung, die nach der thermischen Untersuchung die Zusammensetzung dieses Eutektikums hatte (Gewichtsprocente: 30 Pb, 68.5 Sn, 1.5 Mg; Schmelze Nr. 47, Fig. 16), wurde sorgfältig geschliffen und mit sehr verdünnter Salpetersäure schwach geätzt: bei 270facher Vergrößerung konnten die drei Strukturelemente unterschieden werden. Fig. 9 auf Tafel VII gibt das Photogramm dieses Schliffes. Das weiße Strukturelement ist das Zinn, das schwarze das Blei; dazwischen sind wenige kleine Kristallnadeln von grauer Farbe der Verbindung SnMg_2 zu erkennen. Schärfere Konturen der Kristalle konnten nicht erhalten werden, da Blei und Zinn so weich sind, daß sie auch beim sorgfältigsten Schleifen ausschmieren.

In Fig. 8 Tafel VII (Gewichtsproz.: 48.6 Pb, 40.0 Sn, 11.4 Mg; Schmelze Nr. 35, Fig. 15) ist die Kristallisationsfolge dieselbe wie in Fig. 7 Taf. VII. Nur ist, entsprechend dem Schnittdiagramm Fig. 15, die Menge des ternären Eutektikums sehr viel geringer, und die Menge des sekundär kristallisierten und durch Oxydation an der Luft dunkel gefärbten Bleis sehr viel größer als in Fig. 7 Tafel VII.

Fig. 10 Tafel VII zeigt den Schliff einer Legierung aus dem Konzentrationsgebiet des Schnittes $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{Pb}$ (Gewichtsproz.: 55.5 Pb; 31.5 Sn, 13.0 Mg; Schmelze Nr. 19). Übereinstimmend mit dem Schnittdiagramm Fig. 14 sieht man primär ausgeschiedene

α -Krystalle in einer sehr bleireichen und daher dunklen Grundmasse, die der eutektischen Krystallisation im Punkte p von Blei und SnMg_2 entspricht.

Fig. 11 auf Tafel VII bezieht sich auf eine Legierung mit 80 Gewichtsproz. Pb, 10 % Sn und 10 % Mg. (Schmelze Nr. 58, Schnittdiagramm Fig. 18). Hier hat das Ende der Krystallisation im Punkte u (Fig. 13) stattgefunden. Dieses Eutektikum ist ebenfalls sehr bleireich und daher äußerlich kaum vom Eutektikum p in Fig. 10 Tafel VII zu unterscheiden.

Zum Schluss erlaube ich mir, Herrn Prof. TAMMANN meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für das meiner Arbeit entgegengebrachte liebenswürdige Interesse.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1907.

Fig. 1.
Nr. 4. 37,8% Pb, 37,8% Sn, 24,4% Mg
180fache Vergrößerung.

Fig. 2.
Nr. 8. 69,3% Pb, 10,0% Sn, 20,7% Mg
180fache Vergrößerung.

Fig. 3.
Nr. 85. 35% Pb, 35% Sn, 30% Mg
180fache Vergrößerung.

Fig. 4.
Nr. 90. 45% Pb, 15% Sn, 40% Mg
180fache Vergrößerung.

Fig. 5.
Nr. 82. 25% Pb, 25% Sn, 50% Mg
180fache Vergrößerung.

Fig. 6.
Nr. 79. 15% Pb, 15% Sn, 70% Mg
180fache Vergrößerung.

Fig. 7.
Nr. 33. 32,5% Pb, 60,0% Sn, 7,5% Mg
80fache Vergrößerung.

Fig. 8.
Nr. 35. 48,6% Pb, 40,0% Sn, 11,4% Mg
80fache Vergrößerung.

Fig. 9.
Nr. 47. 30,0% Pb, 68,5% Sn, 1,5% Mg
270fache Vergrößerung.

Fig. 10.
Nr. 19. 55,5% Pb, 31,5% Sn, 13,0% Mg
80fache Vergrößerung.

Fig. 11.
Nr. 58. 80% Pb, 10% Sn, 10% Mg
68fache Vergrößerung.