

Liquatie (ongelijkslachtingheid) van binaire metaallegeeringen

DOOR

Dr. C. HOITSEMA.

Met medewerking van J. W. A. HAAGEN SMIT.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(**EERSTE SECTIE**).

Deel IX. N° 2.

(Met 50 figuren in den tekst.)

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1905.

Liquatie (ongelijkslachting) van binaire metaallegeringen

DOOR

C. HOITSEMA.

MET MEDEWERKING VAN

J. W. A. HAAGEN SMIT.

(Met 50 figuren.)

-
- § 1. Inleiding.
 - § 2. Liquatie bij zilver-koper-legeringen.
 - § 3. Zwaartekrachts-liquatie.
 - § 4. Liquatie en stolfiguur.
 - § 5. Liquatie bij binaire legeringen in de praktijk.

§ 1. Inleiding.

Legeringen worden in de praktijk (bijna zonder uitzondering) verkregen als een gevolg van het stollen van gemengde smelten.

Zulk eene stolling is een samengesteld proces, aangezien:

1°. in het algemeen ¹⁾ vastwording van elk gedeelte der massa plaats grijpt, niet bij een enkele temperatuur, maar langs een min of meer uitgebreid temperatuurstraject;

2°. hetzij voortdurend, hetzij nu en dan gedurende het vastworden wijzigingen optreden in de chemische natuur van hetgeen in den vasten toestand overgaat, en

¹⁾ Er zijn gevallen mogelijk, en ook in de praktijk komen zij enkele malen voor, dat eene legeringssmelt bij één bepaalde temperatuur stolt, terwijl tevens noodzakelijkerwijze elk gestold fragment chemisch dezelfde samenstelling heeft als de smelt. Dit is te verwachten: *a.* wanneer de smelt geheel en al bestaat uit ééne enkele gesmolten (ongedissocieerde) chemische verbinding; *b.* wanneer zich van den aanvang af eene vaste oplossing afzet, van precies dezelfde samenstelling als de smelt. De daarbij ontstane vaste legeringen zijn even homogeen als de gesmoltene.

Een gesmolten eutektikum stolt wel bij éézelfde temperatuur, en ook blijft gedurende de stolling de samenstelling der vloeistof en der vaste phase dezelfde, maar gelijkslachting is de laatste toch niet.

3°. niet in alle onderdeelen der metaal massa tezeldertijd dezelfde verschijnselen optreden, daar de warmteafgifte, die de stolling inleidt en vergezelt, samenhangt met aard, vorm, afmetingen van het materiaal en met de omgeving.

Eene legering is dus bijna steeds een magma van meerdere soorten kristallijne ¹⁾ deeltjes (elementen, verbindingen, vaste oplossingen) in eene zekere volgorde na elkander, maar in verschillende deelen van het gietstuk niet steeds onder gelijke omstandigheden, ontstaan.

Te verwachten is het derhalve dat zeer dikwijls ongelijkslachtingheid in de overtalrijke soorten van legeringen, die in de praktijk van het dagelijksch leven gebruikt worden, zal voorkomen.

Nu behoort weliswaar. ongelijkslachtingheid van sommige zeer bepaalde legeringen reeds langen tijd tot de bekende feiten, maar toch is de meening zeer verspreid dat bedoelde legeringen als uitzonderingen op den regel zijn te beschouwen. Dit ligt wel voor een deel hieraan dat de *graad* van ongelijkslachtingheid in vele gevallen gering is, zoodat deze in onderscheidene deelen van het vaste metaal, *in hun geheel* beschouwd, niet in het oog valt, hoewel onmiddellijk aan elkaar grenzende kleine deeltjes in tamelijk hooge mate ongelijksoortig kunnen zijn. Door de gebruikelijke wijze van analyseeren van legeringen voor technisch gebruik, waarbij men van grootere hoeveelheden materiaal uitgaat en daarvan gemiddelde monsters neemt, wordt die opvatting nog in de hand gewerkt. Al is toe te geven dat het voor de praktische kennis van vele legeringen vaak reeds voldoende is wanneer de chemische samenstelling op een dergelijke wijze wordt bepaald, is het toch als zeker te beschouwen dat in vele gevallen eene ongelijkslachtingheid als gevolg van het stollingsproces, ook zelfs als zij slechts plaatselijk voorkomt, op sommige mechanische eigenschappen van de vaste legeringen in haar geheel een belangrijken invloed heeft. Daarom zal het dikwijls aanbeveling verdienen meer aandacht te schenken aan de chemische geaardheid van het materiaal in verschillende onderdeelen, in plaats van zich tevreden te stellen met zgn. „Bauschanalysen” ²⁾.

Terwijl langzamerhand het aantal gevallen, waarin het optreden eener ongelijkslachtingheid in legeringen werd geconstateerd, toenam

¹⁾ Voor zoover tot nu toe bekend.

²⁾ Naar mijne meening is deze wenschelijkheid sterk sprekend in de ijzer- en staalchemie waar langzamerhand eene wanverhouding is ontstaan tusschen den vooruitgang der kennis der mechanische eigenschappen en wijzigingen, daarin aan te brengen, aan de ééne zijde en de kennis van den samenhang tusschen chemische constitutie en de hoedanigheden van het materiaal (eens als zooveel belovend beschouwd) aan den anderen kant.

en het ook bleek dat bepaalde verschijnselen constant voorkwamen, is eene redelijke poging tot verklaring daarvan (als men afziet van enkele phantastische besprekingen van specifieke afstootingen der metaaldeeltjes door de wanden van gietvormen van andere temperatuur) nimmer gedaan.

De vooruitgang onzer kennis op het gebied der heterogene evenwichten ¹⁾, hier bepaaldelijk die, welke optreden bij het stollen van smelten, maakt het *nu* mogelijk van algemeene gezichtspunten uit het optreden der bedoelde ongelijkslachtheid, vooral die bij *binaire metaallegeringen* nader te onderzoeken, haar ontstaan in kwalitatieven zin na te gaan en de uitkomsten der studie te toetsen aan de ervaring.

Daartoe is bij legeringen van bepaalde metalen slechts noodig, maar dit is dan ook voldoende, de *stollingskrommen* van alle smelten dier metalen (er wordt hier van nu af een beperking tot *binaire* legeringen ingevoerd), de „*stolfiguur*” te kennen. ²⁾

Zoodra verband gezocht wordt met de uitkomsten van experimenten (of met de bestaande ervaringen) treedt een andere factor sterk op den voorgrond, die tevens van grooten invloed is op den omvang der bestudeerde verschijnselen, de *tijd*, waarin de overgang van den vloeibaren in den vasten toestand plaats heeft.

Die samenhang tusschen liquatiegraad en stollingsduur geeft reeds aanstonds eenige toelichting tot de bovengemaakte opmerking, dat zoo dikwijls het voorkomen van ongelijkslachtheid bij legeringen onopgemerkt blijft tengevolge van haren geringen omvang. Immers, bijna alle in de praktijk voorkomende legeringen smelten en stollen bij „hooge” temperaturen, die medewerken tot een buitengewoon snel verloop van het stollingsproces. Het zal nog nader blijken dat die omstandigheid het optreden van ongelijkmatigheid zeer sterk kan tegengaan.

Het komt mij wenschelijk voor de meer in bijzonderheden tredende behandeling van dit onderwerp aan te vangen met eene uitvoerige bespreking van de ongelijkslachtheid der *silver-koper-legeringen*. De betrekking tusschen dit verschijnsel en de stolfiguur dier legeringen, alsmede de experimenteele bevestiging der mede te deelen beschouwingen zullen dan onmiddellijk conclusies toelaten voor alle andere binaire legeringen met gelijke stolfiguur. Analoge

¹⁾ Bakhuis Roozeboom. Die heterogenen Gleichgewichte. 2tes Heft. 1904.

²⁾ „Erstarrungsbild” (Heyn). Slechts het voorkomen van onderkoelingen zoude aan de conclusies eenigszins afbreuk kunnen doen; hoewel bij metalen niet onbekend, schijnen zij toch slechts een meer ondergeschikte rol te spelen. Zij zullen voorloopig buiten beschouwing kunnen blijven.

afleidingen voor weder andere binaire legeringen zullen daarop volgen. Eindelijk zijn deze dan nog te toetsen aan het zeer verspreide materiaal, dat daarvoor reeds beschikbaar is.

Deze vooropzetting der zilver-koperlegeringen moge voldoende grond vinden in de volgende omstandigheden:

Vooreerst hebben zij van oudsher tot de belangrijkste legeringen behoord, o. a. door hare toepassing als muntmateriaal; en is juist het optreden van ongelijkslachtingheid vooral aan deze groep van legeringen het langst met eenige zekerheid bekend geweest. Daarvoor zijn als oorzaken te noemen de relatief hoge nauwkeurigheid waarmede de analytische bepaling van zilver reeds lang heeft kunnen geschieden, gepaard aan het geldelijk belang dat bestond om goed op de hoogte te zijn van de innerlijke hoedanigheid van materiaal uit deze legeringen vervaardigd (munten, baren). Verder is een bekende, zeer eigenaardige, richtingsverandering der liquatie bij deze legeringen, indien de samenstelling daarvan zich regelmatig wijzigt, het uitgangspunt voor mij geweest van deze studie en eindelijk hebben zij voor de laatste het materiaal geleverd dat aan experimenteel onderzoek is onderworpen.

§ 2. Liquatie bij zilver-koper-legeringen.

Zoolang zilver en koper te zamen geallieerd, gegoten en als zeer waardevol materiaal verhandeld en vermuut werd, zal wel de kennis bestaan hebben van de ongelijkheid van het zilveragehalte in verschillende deelen van grootere geldstukken dezer legeringen. De nauwkeurigheid toch van de oude gehaltebepalingsmethode van het zilver (cupellatie) liet zeer gemakkelijk de herkenning daarvan toe. Zoo wordt reeds in de 16^e eeuw ¹⁾ en ook later ²⁾ van deze heterogeniteit gewag gemaakt. Door Jars ³⁾ is, tijdens een verblijf in de Saksische mijnstreken de ongelijkslachtingheid van koperhoudende zilverbaren nader bestudeerd. Hij maakte attent op de tamelijk groote gehalteverschillen die daarin kunnen voorkomen, trachtte na te gaan in hoeverre de temperatuur van den gietvorm vóór het smelten van invloed was en nam het bijzondere verschijnsel waar dat in baren van betrekkelijk laag zilveragehalte (slecht pasmuntzilver dier dagen) het centrum het armst, de buitenzijden daarentegen het rijkst aan zilver waren. Deze laatste, inderdaad juiste

¹⁾ I. Ercker. *Allerfurnem. Mineral. Erzt und Bergw. arten.* Frankfort 1580 p. 20 en 26.

²⁾ Cramerus. *Ars docim.* Duitse vertaling v. Gellert. 1746, pag. 384.

³⁾ *Voyages métallurgiques* III, 270 (1781).

waarneming wordt in uitgebreiden vorm nog door P. J. Kasteleyn in zijne *Beschr. en werksz. Chemie*, 1794, III^e deel pag. 113 in eene aanhaling van Knorre, muntmeester te Hamburg, medegedeeld, waar hij zegt dat bij het gieten van zilver en koper „het grootste deel (dus het meest aanwezige) van het mengsel, hetzij zilver, hetzij koper, het kleinste deel naar de buitenzijde drijft”. Men heeft haar daarna geheel uit het oog verloren; — en zoo kon het gebeuren, dat toen omstreeks 1823 in groote hoeveelheden zilver in den vorm van baren van laag gehalte, afkomstig van oude Duitsehe muntspeciën in Frankrijk werden ingevoerd, waarvan de gehalten bepaald waren door analyse van kapsels genomen van een of meer der hoekpunten (dus van de buitenzijde) men na omsmelting stuitte op zeer groote verschillen (en wel nadeelige) tusschen de smelt-gehalten en die, waarop de overname was gebaseerd. Bij een onderzoek dezer zaak, aan d’Arcet ¹⁾ opgedragen werd met groote bevreemding geconstateerd dat inderdaad de samenstelling der baren zeer ongelijk was en dat vermoedelijk bedrog in het spel was geweest. De gietvormen zouden nl. vóór het gieten met poeder van fijn zilver rondom zijn bedeed om een aan de buitenzijde (waarvan de proeven genomen werden) hooger gehalte te verkrijgen. Toen echter bleek dat dit vermoeden, dat reeds als zeker was bekend gemaakt, onjuist was, werden de proeven herhaald om na te gaan of werkelijk ongelijkheid in gehalte optrad en dit vermoeden bevestigd gevonden. Baren van laag zilveragehalte waren steeds in het centrum lager, en niet onbelangrijk dikwijls dan aan de buitenzijden; bij hoog zilveragehalte was dit andersom. Zeer fraai waren deze proeven niet; men had de baren waarop de bepalingen geschiedden verkregen door gieten in van boven open ijzeren vormen („à ciel ouvert” zooals de baren voor den handel worden gegoten) waardoor de regelmaat der uitkomsten geschaad werd.

Meer systematische, beter ingerichte proefnemingen over dit onderwerp zijn daarna door Levol ²⁾ verricht. Om de ware betrekking tusschen gemiddeld gehalte en de mate van ongelijkslachtigheid experimenteel op te sporen, begreep hij afstand te moeten doen van de ook in de proeven van d’Arcet gevolgde wijze van gieten der zilver-koperlegeringen. Daar, naar zijne meening de samenstelling der vaste legering afhankelijk was van de wijze waarop de warmteafgifte bij het stollen plaats had, was men aangewezen op het toepassen van gesloten ijzeren gietvormen. Hij gebruikte zulke van □ of ○ gedaante, uit twee helften samengevoegd en slechts van

¹⁾ Recherches de M. d’Arcet sur la liquation. M. S. Bibliotheek van ’s Rijks Munt.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 31 193 (1852).

een gietgat aan de bovenzijde voorzien. Door smelten van zeer uiteenlopende samenstelling te nemen, vond hij 1° dat regelmatig bij legeringen met laag zilveragehalte het centrum zilver-arter dan de buitenlagen was, en dat bij hoog zilveragehalte omgekeerde verhoudingen optraden (dit was reeds bekend) 2° dat er eene verhouding der beide componenten bestond waarbij de ongelijkslachtheid ophield, welk gehalte tevens de scheiding aangaf tusschen de legeringen der beide groepen, zoo juist bedoeld. Hoe verdienstelijk dit experimenteel onderzoek ¹⁾ ook was, tot een juist inzicht van de oorzaken dier opmerkelijke ervaringen, heeft Levol het niet gebracht, gelijk nog nader zal blijken.

De volgende tabel geeft een overzicht der voornaamste proefnemingen. Het gehalte van elke smelt werd door middel van een geschepte proef vóór de gieting bepaald. De ronde vorm had een diameter van 50 mM., de kubusvormige eene zijde van 42 mM.

Gietvorm	Zilvergehalte der smelt in ‰	Zilvergehalte gestolde legering		Grootste gevonden afwijking	$a-b$
		Buitenzijde ²⁾ a	Centrum b		
Bol	631.9	633.2	619	15.0	14.2
„	672.9	673.7	671.8	2.2	1.9
„	693.7	693.8	693.7	0.7	0.1
„	694.1	694.3	693.8	6.5(?)	0.5
„	718.3	718.1	718.1	0.6	0.0
„	720.9	721.4	721.6	0.7	—0.2
Kubus	773.1	771.2	783.2	13.1	—12.0
Bol	774.2	772.9	785.9	13.1	—13.0
„	873.0	872.5	881.2	9.1	—8.7
„	901.3	898.7	907.3	8.9	—8.6
Kubus	903.1	900.1	909.5	9.9	—9.4
„	947.0	947.1	950.0	3.5	—2.9
„	948.4	947.7	950	3.1	—2.3

¹⁾ Het is niet van algemeene bekendheid, dat onmiddellijk na en op grond van Levol's proeven hier te lande op initiatief van den toenmaligen President van het Muntcollege, later Minister, Dr. A. Vrolik, werd bewerkt dat de Indische zilveren pasmunt (ingesteld bij de wet van 1 Mei 1854 Stbld. n°. 75) zou worden geslagen op „het gehalte van Levol” van 720 duizendsten. Deze rationeele handelwijze heeft opmerkelijkerwijze nimmer navolging gevonden.

²⁾ Onder weglating van het gehaltecijfer bij de ingietopening gevonden.

Deze Levolsche proeven, terecht zeer bekend geworden, zijn onder gelijke omstandigheden genomen; de uitkomsten derhalve vergelijkbaar. De cijfers der laatste kolom hebben slechts relatieve waarde; wij weten nu dat de gehalteverschillen tusschen centrum en buitenlagen geene constante waarden geven, maar dat zij samenhangen met de wijze van stolling, in 't bijzonder met de snelheid. Niet juist is later de slotsom gebleken door Levol uit zijne waarnemingen getrokken, dat de groote mate van gelijkslachtingheid, welke het vastgeworden alliage van omstreeks 720 duizendsten zilver vertoont, zijn oorsprong hieraan dankt, dat de vloeibare, zoowel als de vaste legering van dat gehalte uit de chemische verbinding Ag_3Cu_2 (in tegenwoordige schrijfwijze) bestaat, terwijl alle andere legeringen zouden zijn opgebouwd uit deze verbinding benevens uit vrij zilver — of koper. Intusschen werd deze meening vrij algemeen aangenomen en werd het uit atoomgewichten berekende gehalte van 718.93 duizendsten, met zijn grooten schijn van nauwkeurigheid (bij de nu geldende atoomgewichten zoude het 718.0 zijn) tot op den huidigen dag in de metallurgische literatuur overgenomen, als zijnde dat der zilver-koperlegering welke tot een homogene vaste legering stolt.

Dit „alliage van Levol” bleek later te zijn: het eutektikum van zilver-koper, geene verbinding dus.

In 1874 heeft Roberts Austen ¹⁾ bij een onderzoek naar de stollingskurven van zilver-koper-legeringen (het eerste, maar ook niet zeer juiste, van dien aard) als zijne meening uitgesproken — evenwel niet afgeleid uit de gevonden stolkurven — dat er verband moest bestaan tusschen de liquatie dier legeringen en hunne stollings-snelheid. Hij heeft getracht door eenige proefnemingen daarvan bevestiging te vinden, en goot daartoe zijn materiaal van verschillend gehalte in een \square chamottevorm, geplaatst in een dikke zandlaag in een vuurvasten kroes; door mindere of meerdere verhitting van den kroes kon de vorm vóór het gieten verschillende temperaturen aannemen; de warmteafgifte, en dus de stollingsduur, lieten zich zoodoende wijzigen. De uitkomsten in vereenvoudigden vorm, waren de volgende (op elk der gietstukken werd een groot aantal proeven genomen):

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 27 197 (1874). Proc. Roy. Soc. 23 492 (1875).

Zilvergehalte der smelt in ‰	Gehalte der gestolde legeering		Verschil	Wijze van afkoeling
	maximum	minimum		
925.1	935.5	922.7	12.8	snel
924.9	925.7	923.9	1.8	langzaam
900.4	899.6	898.3	1.3	„
719.0	719.5	718.2	1.3	„
630.2	636.0	614.9	21.1	„
333.4	342.8	330.0	12.8	„

Het valt niet te ontkennen dat deze waarnemingen slechts op zeer beperkte wijze konden toelichten wat de bedoeling van den onderzoeker was; immers slechts bij één enkel gehalte (het eerste in de tabel) werd een vergelijking tusschen eene snellere en eene langzamere afkoeling gemaakt. Des te meer treft dit als men bedenkt, dat uit dit enkel stel waarnemingen de conclusie werd getrokken (zij was daarom niet onjuist) dat eene langzamere bekoeling dezer zilver-koperlegeeringen het verkrijgen van minder ongelijkslachtig metaal in de hand werkte. Want het kon gezegd worden dat dit een zeer opmerkelijk feit zoude zijn, daar eene eenvoudige redeneering leert dat eene gesmolten en homogene legeering in on-eindig korten tijd stollende geheel homogeen zal moeten zijn, zoodat bij afname van den stollingstijd slechts een toenemen der ongelijkslachtigheid mogelijk is (vanaf het niet te verwezenlijken geval dat zij = 0 is). Daarmede was dan toch de medegedeelde gevolgtrekking in strijd.

Terwijl ik beneden duidelijk zal maken hoe deze schijnbare tegenstrijdigheid hare gereede verklaring kan vinden, moge de praktische zijde van de door Roberts Austen gestelde vraag hier nog vermeld worden. Het was namelijk van zeer hoog gewicht de voorwaarden te kennen, waaronder een zoo gelijkslachtig mogelijke samenstelling der zilverlegeering van 925 duizendsten kon worden verkregen. De gehaltebepalingen van het Engelsche muntzilver moeten toch reeds sinds onheugelijke tijden betrokken worden op standaard-monsters van de aangegeven samenstelling „the old standard of England” in plaats van onmiddellijk op zuiver zilver. Met vol-

ledige zekerheid is het gestelde doel niet te bereiken; onderlinge gehalte-afwijkingen ook van het best geslaagde praeparaat zullen steeds blijven bestaan; de vraag doet zich steeds voor of deze grooter of kleiner dan de onvermijdelijke fout der gehaltebepaling zelve kunnen worden.

Hoezeer gebrek bestond aan het juiste inzicht, zelfs nog in het verband tusschen de ongelijkslachtingheid en den duur der stolling, kan wel blijken uit de empirische proeven, die Matthey ¹⁾ aan dit voor den zilverhandel bij uitstek belangrijke onderwerp wijdde. Daaruit toch kwam men tot een tegengesteld resultaat. Matthey regelde de snelheid van stolling van zijne proeflegeering (wederom die van 925 duizendsten) door in ijzeren vormen platen daarvan te gieten, die steeds dunner werden gemaakt — en derhalve, ceteris paribus, telkens sneller konden stollen. Zoo vond hij dan bij het onderzoek van porties uit die platen, van zoodanige grootte als hij voor zijne gehaltebepalingen noodig had, dat het grootste verschil was

bij platen van 6 mM. dik 0.7 duizendsten, maar
 „ „ „ 4 „ „ 0.1 „

De snelst vastgeworven legering gaf dus de grootste gelijkslachtingheid. Later (Proc. Roy. Soc. **73** 124, (1904) herhaalde hij nog dergelijke waarnemingen en vervaardigde dunne platen der zelfde legering door gieten in vormen door ijswater gekoeld of van afwijkenden vorm, die een zeer plotseling bekoelen in de hand werkten. Daarbij was de liquatie praktisch = 0 geworden. Er is dus, zegt hij, tegenspraak met de bewering van R. Austen dat „molecular rearrangement is comparatively slight if the mass of metal is slowly and uniformly solidified.” Maar het zal later blijken dat deze tegenspraak niet bestaat; beide opvattingen hebben recht van bestaan.

Eigen onderzoekingen.

Boven werd reeds de ervaring der techniek der zilver-koperlegeeringen medegedeeld, *dat gietstukken van laag zilveragehalte in centrale deelen armer aan zilver zijn dan de peripherische en dat bij hoog zilveragehalte het omgekeerde verschijnsel optreedt*. De overgang tusschen beide groepen kan worden geacht te liggen bij het opmerkelijke gehalte van 720 duizendsten (Levol).

Ik heb mij de vraag gesteld hoe deze ervaring te rijmen viel

¹⁾ Proc. Roy. Soc. **55** 265 (1894).

met de bekende stolfiguur van zilver-koper. De laatste bestaat uit twee krommen, afdalende van de smeltpunten van zilver en van koper, totdat zij elkaar bij eene temperatuur van 777° en bij eene samenstelling van 60 at. $\%$ *Ag* en 40 at. $\%$ *Cu* — volgens Heycock en Neville ¹⁾ (zie fig. 1) — in een eutektisch punt snijden. Als een stolling

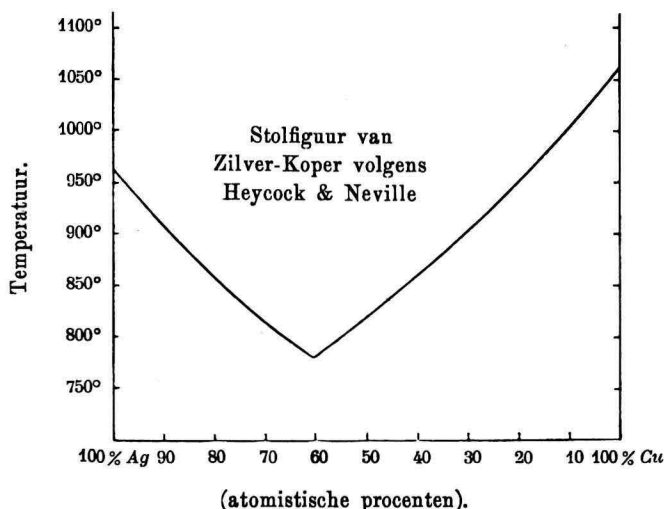


Fig. 1.

plaats heeft op een punt van de linker kromme, dan zet zich zilver, op een punt der rechter kromme koper uit de smelt af, waarbij hier wordt afgezien van de nog te bestudeeren mogelijkheid dat in plaats van de zuivere metalen, mengkristallen tot op zekere hoogte, zich kunnen formeeren. De volgende beschouwingen worden slechts kwalitatief aangedaan door eventueel later bewijs dat niet de zuivere metalen uit de smelten kristalliseeren; vereenvoudiging der beschrijving moge het rechtvaardigen dat hier wordt aangenomen dat dit wel het geval is.

Eene *oppervlakkige* beschouwing voert tot eene lijnrechte tegenspraak tusschen de ervaring over de gehalte-ongelijkheid en de stollings-figuur. Immers, wanneer eene legering met hoog zilvergehalte (dus links van het eutektikum in fig. 1) stolt en zich dus *zilver* begint af te zetten, terwijl in normale gevallen de warmteafgifte plaats heeft van binnen naar buiten, zoodat aan den ontrek

¹⁾ Phil. Trans. 189, 32, 1897.

De samenstelling van het eutektikum zal misschien bij nader onderzoek nog een kleine wijziging kunnen ondergaan.

van de stollende massa steeds de temperatuur, zij het ook uiterst weinig, lager is dan in de opvolgende lagen, dan zal men geneigd zijn te verwachten dat juist daardoor aan de buitenzijde van de vaste legering eene betrekkelijke rijkdom aan zilver zal optreden en dientengevolge verlaging van het gehalte in de meer centrale deelen een gevolg moet zijn. Bij zilverarmere legeringen kan men tot de omgekeerde gevolgtrekking komen. Beide uitkomsten zijn tegenovergesteld aan de werkelijkheid; zij berusten op eene valsche redeneering.

Evenmin kan dienen de verklaring, die Behrens ¹⁾ van het eigenaardige verschijnsel trachtte te geven, waar hij meende, dat bij zilverrijkere legeringen de eerst zich vormende zilverkristallieten van de wanden van den vorm af naar binnen toe aangroeïende, zich daarbij steeds meer en meer zouden vertakken en dientengevolge zilverarmere smelt gedwongen zou zijn zich naar de buitenzijde te verplaatsen. Terwijl het op geen enkelen grond berust waarom niet wordt aangenomen dat de vertakkingen evengoed aan de eerst gevormde kristalgroepen zich zouden ontwikkelen, zal ook door mikroskopische onderzoekingen worden duidelijk gemaakt, dat de door Behrens gegeven voorstelling niet juist is.

Allereerst was noodig een zeer nauwkeurige en in details afdalende bestudeering van de eigenaardige verdeling van zilver en koper in legeringen van hoog en laag gehalte.

Reeds vroeger ²⁾ had ik nagegaan of deze zich op overeenkomstige wijze voordeed bij den anderen vorm (dan zilverbaren) waarin de grootste hoeveelheid zilver-koper legeringen gegoten wordt, nl. in dien van de z.n. munttinnen ³⁾. Deze geven een voorbeeld van tamelijk snelle stolling, een gevolg van hunne afmetingen en van de omstandigheid dat algemeen zeer zware ijzeren gietvormen worden gebezigd. Ik had onderzocht een munttin met een smeltgehalte van ± 945 duizendsten en eene van ± 634 duizendsten. Afmetingen der eerste waren $400 \times 60 \times 12$ mM., die der tweede $375 \times 44 \times 8$ mM. Bij beide werden op regelmatige afstanden over het midden der lange zijde gaten met een vlakke boor van 22 mM. diameter geboord zoodanig, dat afzonderlijk werd verzameld het boorsel verkregen nadat telkens $\frac{1}{3}$ deel van de dikte der tin was ingeboord. Het was toen slechts om een grove vergelijking

¹⁾ Das mikrosk. Gefüge der Metalle und Legierungen. pag. 44.

²⁾ Verslag van het Muntcollege over 1899. Bijlage pag. 37.

³⁾ Munttinnen zijn platte langwerpige staven, de vorm waarin alle muntmateriaal wordt gegoten en die geplet worden tot de dikte van muntplaten, welke uit de verkregen repen worden uitgeponst.

tusschen het centrale deel en de buitenzijden te doen. Gevonden werd het volgende:

Tin van ± 0.945				Tin van ± 0.634			
1 ^o buiten- zijde. <i>a</i>	Midden. <i>b</i>	2 ^o buiten- zijde. <i>c</i>	$b - \frac{1}{3}$ (<i>a</i> + <i>c</i>)	1 ^o buiten- zijde <i>a</i>	Midden <i>b</i>	2 ^o buiten- zijde <i>c</i>	$b - \frac{1}{3}$ (<i>a</i> + <i>c</i>)
0.9456	0.9466	0.9457	0.0009 ⁵	0.6380	0.6240	0.6282	-0.0091
55	69	61	11	86	352	354	18
69	81	76	8 ⁵	82	321 ⁵	55	47
58	70	65	8 ⁵	73	265	60	101 ⁵
				73	290	59	76
				96 ⁵	333	72	51
				404	17	70	60
				390	24	24	34
				88	40	59	33 ⁵

De verschillen hadden bij de beide tinnen (één van „hoog”, een van „laag” gehalte), verschillend teken. Maar bij elke tin afzonderlijk was over de geheele lengte de buitenlaag in eenzelfde richting afwijkend van gehalte vergeleken met de centrale deelen der legering die op overeenkomstige hoogte zich bevonden. De oude waarnemingen aan zilver-koper in baarvorm werden ook hier bevestigd gevonden.

Hierop is nu een zeer zorgvuldig onderzoek gevolgd van de wijze waarop het gehalte van materiaal gelijk aan het zoo juist genoemde zich in dunne lagen, ongeveer loodrecht genomen op de richting waarin de afkoeling en dus de stolling heeft plaats gehad, wijzigt. Wederom zijn gebezigd gedeelten van tinnen, dienende voor de vervaardiging van Nederlandsche muntspeciën, eene voor grove zilveren munt, de andere voor zilveren pasmunt.

Van de eerste, waarvan het gemiddeld zilveragehalte bleek te zijn 0.944⁷⁵ gegoten in een gietblok van de afmetingen $400 \times 60 \times 12$ mM. werd ongeveer uit het midden (lengterichting) der tin een stuk genomen van $8 \times 6 \times 12$ cM., hetwelk machinaal rondom in lagen van ± 1 mM. dik (snede in de lengterichting der tin) werd afgeschaafd, zoodanig dat van elk breedtevlak telkens 3 porties (elk ongeveer $\frac{1}{3}$ der breedte beslaande) en van de dikte eene enkele portie werd weggenomen. Fig. 2 laat een doorsnede zien door het onderzochte stuk der tin genomen loodrecht op haar lengterichting en op die van de schaaftstreek; de afscheidende lijnen maken zicht-

baar op welke wijze de verschillende monsters zijn genomen. De gehaltebepalingen werden met zeer groote nauwgezetheid verricht; de uitkomsten zijn ter vereenvoudiging in de laatstbedoelde figuur zelve ingevoegd.

940,93	942,60	940,65
944,35	944,37	944,89
945,18	944,91	944,81
944,70	946,05	944,80
945,20	946,50	945,20
945,34	946,9-947,2-947,2-947,2-947,3-947,2	945,58
945,20	946,50	945,20
944,87	945,98	945,03
944,63	945,79	944,46
944,43	944,13	944,71
941,97	943,44	941,57

Fig. 2.

De regelmatigheid der gehalte-verandering is stellig verrassend; over de geheele buitenste laag (1 mM. dik) is het gehalte lager dan in de daaropvolgende; tot aan het midden plant zich de verhooging voort. Zij is in hoofdzaak eene geleidelijke; alleen meer nabij de buitenwanden wordt zij sterker veranderlijk. Aan de smalle zijden is de wijziging eenigszins anders dan aan de lange zijden; hier is de stijging in de tweede laag bv. merkbaar grooter dan ginds. Dan is bij de naar buiten gelegen gedeelten aan de lange zijden de middenportie steeds van eenigszins hooger gehalte dan de beide die aan weerszijden daarvan lagen.

Dergelijke goed vergelijkbare resultaten gaf een even uitvoerig onderzoek naar de liquatie in de richting der stolling van een stuk gesneden uit een tin van veel lager gehalte, blijkens de totaal-analyse 0.6367, gegoten in een gietblok met de afmetingen 375 × 44 × 8 mM. Van dit metaalstuk groot 8 × 44 × 0.84 cM. werden op de zoeven beschreven wijze weder dunne lagen afgeschaafd, op welk materiaal de gehalteproeven verricht zijn, die de uitkomsten gaven, vermeld in fig. 3. Deze figuur stelt weder een doorsnede loodrecht op de lengterichting der tin voor, met aan-

630,6	639,6	630,8
637,3	638,8	637,9
637,4	634,8	636,9
636,8 636,2 635,7 635,0	634,7 626,1 623,8 624,2 626,4 632,9 634,2 635,5 636,5	636,8 637,9 636,9 636,8 637,9 636,9 636,8 637,9 636,9
636,6	632,4	635,5
637,8	638,8	635,6
630,2	639,3	630,5

Fig. 3.

duiding der grenzen tusschen de afzonderlijk onderzochte porties. Aan de buitenzijde de hoogste gehalten; steeds afdaling in de meer naar binnen gelegen lagen. Zeer laag in 't centrum. Weinig verschil aan de lange buitenzijde.

Wanneer ook deze resultaten ¹⁾, evenals bij de vorige tin van hoog zilveragehalte, verrassend van regelmatigheid worden genoemd, dan slaat dit vooral op de omstandigheid dat dit geheele kristallisatieproces in een willekeurig stuk eener tin afloopt in een tijd die stellig dikwijls niet meer dan een enkele sekonde duurt, en dat deze geleidelijke gehaltewijzigingen op zulke geringe afstanden (die van de buitenzijde tot aan het midden, over de kortste afmeting genomen, bedragen toch slechts 6.0 resp. 3.6 mM.) zoo duidelijk sprekend zijn gebleken. Dit geheele gebrek aan wisselvalligheid is voldoende aanwijzing dat enkel uit het feit dat op elk deel van het gietstuk snelle warmteafgifte plaats heeft naar de dichtst daarbij gelegen ijzermassa's van den gietvorm zonder verdere complicaties op aannemelijke wijze moet zijn te verklaren, hoe het verloop van de vastwording zal zijn waarbij deze liquatieverschijnselen optreden, wanneer men slechts de opvolgende fasen van het stollingsproces kent.

Dit zal ik in de volgende beschouwingen trachten te doen.

Als voorbeeld kies ik een middenstuk van een tin (als boven)

¹⁾ Een verificatie op groote schaal van de betrouwbaarheid der waarden, welke gevonden werden voor de liquatie in de verschillende gedeelten der beide soorten zilverlegering, die in 's Rijks Munt worden verwerkt gaven de volgende fabricageproeven:

a. Wanneer tinnen van het gehalte van ± 0.945 worden verwerkt op muntplaten voor halve guldens dan worden na walsing de verkregen metaalreepen in de lengte gesneden in 3 even breede reepen waaruit de platen worden geponst. De doorboorde overblijvende reepen, het „schroot”, zal niet gelijk van samenstelling zijn met de platen en evenmin zal het gehalte van het schroot der beide buitenste reepen gelijk zijn aan dat der middenreep. Dit volgt reeds uit Fig. 2. Met behulp der bekende afmetingen van de muntplaten en de breedte der schrootreepen is uit dezelfde figuur te berekenen hoe groot (bij een gegeven gemiddeld gehalte) het gehalte van platen en dat van „middenschroot” en „buitenschroot” zal zijn. In het gegeven geval zal het gehalte van het voorlaatste worden 0.945⁴⁸, dat van het laatste 0.944²⁸: verschil 1.2 duizendsten. Bij een proef in het groot werd daarop gevonden, dat bij een zeker gehalte der smelten waaruit de tinnen waren gegoten (2400 KG.), het daarvan verkregen „buitenschroot”, omstreeks 700 KG. een gehalte had van 0.944⁸⁸, terwijl het „middenschroot”, omstreeks 370 KG. na omsmelting werd bevonden op 0.946⁰⁸. Het verschil 1.¹⁷ duizendsten is opvallend gelijk aan de berekende waarde.

b. Voor de andere legering, die der Nederlandsche zilveren pasmunt, werd uit Fig. 3 afgeleid, dat wanneer, zooals bij de 25 centstukken het geval is, twee reepen worden gesneden uit de lengte van elke gewalste tin het verschil tusschen het gemiddeld gehalte der tin en het daaruit verkregen schroot zal bedragen 0.5 duizendsten (het eerste is het hoogst). Een opzettelijk onderzoek in 't groot gaf bij tinnen vervaardigd van twee smelten à 100 KG. met een gemiddeld gehalte van 0.636⁷⁸ een hoeveelheid schroot van ± 70 KG. hetwelk bij samensmelten een gehalte aanwees van 0.636² dus 0.5⁸ duizendste lager. Een herhaling gaf bij overeenkomstige hoeveelheden: speciemelten, gehalte 0.636¹⁸ en voor het afkomende schroot 0.635⁷⁸ dus 0.4 duiz. lager. Deze beide verschillen wijken dus slechts weinig af van het uit de uitvoerige gehalte-analyse der tin berekende verschil.

van een gehalte $\pm 0,945$. Uit de reeds medegedeelde stollingsfiguur valt af te leiden dat bij temperatuursdaling van een smelt van dat gehalte tweemaal een plotselinge onderbreking van geleidelijke toestandsverandering optreedt. Bij $\pm 940^\circ$ begint nl. vorming van zilverkristallen; op elke plaats waar dit geschiedt wordt voortdurend de vloeistof rondom een aangroeiend kristal zilverarmer, totdat op die plaats de smelt gedaald is tot een gehalte van ± 0.718 en de temperatuur tot 777° . Dan is 80 % der legering als zilverkristallen afgescheiden, en 20 % is nog vloeibaar. Onder tijdelijken temperatuurstilstand en bij hoeveelheden per tijdseenheid, die evenredig zijn aan de warmteafgifte, wordt nu zonder verandering van samenstelling, alles wat nog vloeibaar was, vast. Wat in de vaste massa nog veranderen kan, blijft hier buiten beschouwing, als zijnde bij relatief snelle bekoeling, gelijk steeds in de praktijk, voor ons onderwerp zonder veel belang. Verder wordt ook nu geen acht geslagen op de mogelijkheid van onderkoeling, die alsdan kleine variaties aanbrengen kan, maar de hoofdzaken onaangetast laat.

Een tin als bovenbedoeld wordt zoodanig gegoten dat hare lengterichting den vertikalen stand heeft; in dezelfde richting zullen dus opeenvolgende gedeelten van beneden naar boven achtereenvolgens onder gelijke omstandigheden verkeerden. Een belangrijke rol spelen nu bij die stollingen de volume-veranderingen, welke uit tweeërlei oorzaken optreden; er kristalliseert zilver uit eene gemengde smelt, welke laatste eerst 5.5 % koper en ten slotte 28 % koper bevat, en verder wordt het eutektikum vast. Ik laat daarom eerst een opgave der dichtheidsveranderingen volgen, die bij zilver-koper legeringen in het spel zijn en waarover gelukkig reeds voldoende waarnemingen bestaan. Door Roberts Austen ¹⁾ zijn op bijzondere pyknometrische wijze de dichtheden bepaald van gesmolten zilver, koper en van hun eutektikum; uit de bekende dichtheidswaarden dierzelfde stoffen bij gewone temperatuur laten zich die, welke gelden voor hoogere temperaturen, afleiden met behulp van de uitzettingscoëfficiënten volgens le Chatelier ²⁾. Men verkrijgt dan voor de dichtheden bij gelijke temperaturen (bij overgang vast-vloeibaar ongeveer):

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 23, 495, (1875).

²⁾ Contributions à l'étude des alliages. Pag. 396.

Verhand. Kon. Akad. v. Wetensch. (1^e Sectie). Dl. IX.

	Dichtheid.		Soort. volumina.	
	Vast	Vloeibaar	Vast	Vloeibaar
Zilver	10.2	9.5	0.098	0.105
Eutektikum (Zilver-koper)	9.6	9.0 ⁵	0.104	0.110
Koper	8.5	8.2	0.118	0.122

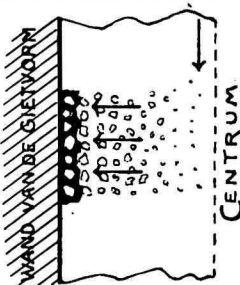
In elk der drie gevallen is er contractie bij het vastworden.

Met aan zekerheid grenzende waarschijnlijkheid is nu ook nog te betoogen, dat wanneer zilver of koper zelf uit gemengde smelten zich uitscheidt, daarbij volume-vermindering optreedt. Immers van een legering als het eutektikum is het waar dat de vorming der smelt uit de beide gesmolten componenten zonder belangrijke volumewijziging plaats heeft, daar toch het soort. volumen van gesmolten eutektikum berekend uit de cijfers der componenten tot een waarde van 0.110 voert, overeenkomende met het gemeten cijfer. Bij andere verhoudingen van zilver en koper bestaat nergens aanleiding om aan plotselinge afwijkingen in de volume-verhouding der vaste of vloeibare fasen te denken. Daarom zal de verandering van volume bij het stollen van elk der beide metalen, ten minste wat haar teeken betreft ook blijven bestaan, al heeft de kristallisatie plaats uit een gemengde smelt.

Beschouwen wij thans practisch het kristallisatie-proces van een munttin van 0.945, wier smelt in den van boven open ijzeren gietvorm wordt gegoten en kiezen wij daartoe een gedeelte op willekeurige hoogte, mits niet van het beneden- of bovineinde. Afgifte van warmte heeft zeer snel plaats aan het gedeelte van den dikken ijzeren gietvorm waarmede het beschouwde deel van de smelt in aanraking is. Er moet dientengevolge een temperatuurval zijn, in een horizontaal vlak van het midden der smelt naar den wand. Bovendien moet de temperatuur van iedere fractie der smelt toenemen als men overgaat naar een onmiddellijk daarboven gelegen deeltje. Uit de beschouwde horizontale laag begint op een gegeven oogenblik het eerst zilver uit te kristalliseeren onmiddellijk aan den wand, onder voortzetting zoowel naar binnen toe als naar boven, naarmate de warmteafgifte voortgaat. Er wordt geen kristalfragment gevormd of op hetzelfde oogenblik heeft de overal aanwezige smelt, die onder den druk van de hogere lagen staat de samentrekking

op die plaats gevolgd. Dit proces gaat op elke plek door totdat daar 80 % der smelt als zilverkristallen is afgescheiden op het oogenblik dat de temperatuur ter plaatse tot 777° is gedaald en de omspoelende smelt daar de eutektische samenstelling heeft verkregen. Dat oogenblik wordt achtereenvolgens bereikt in de verschillende gedeelten der massa, in de richting van buiten naar binnen en tevens, maar met geringere tijdsverschillen, van beneden naar boven. Het eerste steeds aan den wand. Maar nu gebeurt er iets anders. Wanneer in een stuk van de buitenste laag, de daar aanwezige zilverkristallen beginnen samengekit te worden door het daartusschen zich bevindende eutektikum dan moet door de *volumevermindering van het stollende eutektikum* in elk vertikaal laagje een onmiddellijke aanvulling door het nog vloeibare deel van het daarnaast gelegen laagje geschieden, hetwelk bestaat uit smelt, ook reeds van de eutektische samenstelling of misschien nog zilverrijker. In ieder geval ontvangt elk stollend vertikaal laagje niet ver van den buitenwand daardoor een, zij het kleine, toevoer van vloeistof komende van de aangrenzende laag waar de temperatuur nog iets hoger is. Wat toegevoerd wordt in een bepaald volumedeeltje is daarbij steeds van lager gehalte dan de gemiddelde samenstelling van dat deeltje; het zal wel niet ver van de waarheid afwijken als wij zeggen dat het ongeveer de samenstelling van het eutektikum heeft. De buitenlagen ondervinden dus een invloed, die plaatselijk het gehalte *verlaagt* (steeds in het geval eener smelt van „hoog” zilvergehalte.)

Schematische voorstelling
eener verticale doorsnede
door een kristalliseerende tin.



o Zilverkristallieten.
■ Vast eutektikum.

Fig. 4.

In maxima zou deze verlaging zooveel kunnen bedragen als veroorzaakt wordt door eene toestrooming van zooveel eutektikum op een bepaald gedeelte als noodig is om de inkrimping van het op die plaats zelve vastgeworden eutektikum weder aan te vullen. Daarover nog beneden.

In Fig. 4, eene schematische voorstelling van den toestand op het oogenblik gedurende de stolling, waarop de buitenste laag geheel vast geworden is, stellen de horizontale pijltjes de verschuivingsrichting van het eutektikum voor.

In de centrale gedeelten van de smelt moet noodzakelijkerwijze het complement van de veranderingen (in gehalte) aan de buitenzijde optreden. Dat laat zich ook niet moeielijk beredeneeren. De totale opschuiving van eutektikum in de richting der horizontale pijltjes gaat gepaard met gelijktijdige vloeistofverplaat-

sing van boven naar beneden in de in het midden gelegen gedeelten, en in min of meer schuine richting in daartusschen gelegen lagen. Die richtingen zullen moeten samenhangen met de viscositeit der nog niet gestolde massa's, die geleidelijk verandert naar het midden toe en tevens naar boven, waar de temperatuur voortdurend iets hooger blijft. Hoe de stand der kristallisatie in het midden is, wanneer de buitenkorst begint in haar geheel vast te worden, laat zich niet zeggen, maar wel moet het voorkomen dat er vloeistofverschuivingen (van boven naar beneden met kleinere of grotere afwijkingen) daar ter plaatse geschieden zoolang er stollingen van eutektikum elders plaats hebben, dus tot aan het laatst der stolling. Dan echter heeft ook in het middelste gedeelte reeds zilverkristallisatie plaats gehad; de daarbij behorende vloeistof echter wordt gedwongen te verschuiven naar beneden¹⁾ of naar ter zijde. Daarbij wordt zij vervangen door vloeistof die *minder* zilver heeft afgescheiden en het einde kan niet anders zijn dan dat hier bij het eindpunt der stolling zilverkristallisatie optreedt (natuurlijk weder te midden van eutektikum) met relatief *meer* zilver in haar geheel genomen dan overeenstemt met de samenstelling der oorspronkelijke smelt.

Tusschen buitenlaag met *verlaagd*, en middenlagen met *verhoogd* gemiddeld zilveragehalte liggen de gedeelten die daartusschen den overgang vormen.

De hier gevolgde redeneeringen, die van toepassing waren op zilver-koperlegeeringen met zilveragehalte hooger dan die van het eutektikum, $\pm 0,720$, blijven geheel van kracht voor het geval van dergelijke legeeringen met lager zilveragehalte dan $0,720$, mits in plaats van een aanvankelijk uitkristalliseeren van zilver, gesproken worde van een vastwording van koperkristallen, geheel in overeenstemming met hetgeen de stolfiguur (Fig. 1) omtrent de stolling van dergelijke legeeringen toelaat te besluiten. Een analoge betoogtrant leidt dan tot de slotsom dat bij de laatst bedoelde legeeringen het zilveragehalte der buitenlagen *hooger*, dat der centrale lagen *lager* dan dat der smelt moet zijn, geheel in overeenstemming met de steeds, ook weder bij dit onderzoek, verkregen ervaringen (zie boven, Fig. 3.)

De hierboven gegeven schets van het verloop der snelle stolling van zilver-koperlegeeringen, tracht voor de eerste maal een inzicht te geven in de oorzaken der daarbij optredende en zoo opmerkelijke

¹⁾ Deze verschuiving van gedeeltelijk gesmolten massa in het midden van boven naar beneden geeft het aanzijn aan de zoo veelvuldig in gietstukken voorkomende „zuiggaten”. (Lunker) die dikwijls het bovengedeelte van gietsel moeten doen verwerpen.

liquatieverschijnselen; zij zal onmiddellijk van toepassing moeten zijn op elke andere binaire legering met overeenkomstige stolfiguur (gelijk beneden uitvoerig zal worden aangetoond). Aan haar zal des te meer gewicht kunnen worden toegekend indien het blijkt dat nieuwe deducties daaruit, getoetst aan waarnemingen, blijken in overeenstemming te zijn met de laatste.

Wanneer ik er toe overga daarvoor bewijzen aan te voeren, mogen een drietal punten vooropgezet worden, die alvast met de gegeven wijze van voorstelling niet in strijd zijn:

1°. Ik deelde boven de uitvoerige analytische onderzoeken van 1 mM. dikke lagen van gedeelten van munttinnen van tweeërlei gehalte mede. Elke laag had (zie fig. 2 en 3) nog een behoorlijke breedte en men zou kunnen wenschen dat nog verder gegaan was en bijv. van elke laag nog gedeelten van 1 mM. breedte afgescheiden en daarop afzonderlijke gehaltebepalingen waren gedaan. Ik achtte echter de verkregen resultaten voor het begrip der liquatie in deze gevallen voldoende; zij zijn toch reeds in staat om het verband zichtbaar te maken tusschen de wijze van afkoeling, zooals die uit de afmetingen der gietvorm volgt, en de liquatie, welke de gevonden gehaltecijfers aangeven. Uit den langgerekten vorm der horizontale doorsnede eener tin volgt onmiddellijk dat oppervlakken van gelijke temperatuur tijdens de afkoeling op doorsnede zich ongeveer zullen vertoonen als in Fig. 5.

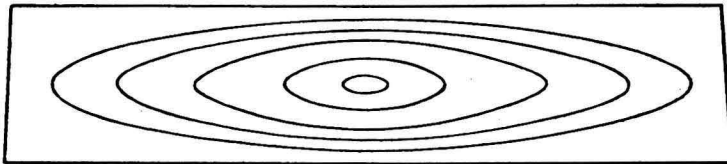


Fig. 5.

Warmteafvoer heeft aan de smalle zijden sneller plaats dan aan de lange zijden; een isothermisch oppervlak nadert de laatste derhalve meer dan de eerste. Bij de gehaltebepalingen aan het zilver van 0.945 vonden wij in overeenstemming hiermede, dat de gehalteveranderingen in de buitenlagen aan de lange zijvlakken sterker dan aan de smalle voortschrijden. Dat verder van de drie deelen waarin telkens een laag langs de lange zijvlakken verdeeld werd, het middelste steeds een iets geringere gehalteverlaging vertoont dan de beide burens, behoeft niet te verwonderen, aangezien de laatste, in de nabijheid der hoekpunten, iets vlugger in temperatuur zullen dalen.

2°. Wanneer de stolling op de aangegeven wijze plaats heeft, zoodat zij het eerst aangrijpt op de plaatsen in aanraking met de wanden maar het sterkst bij de hoekpunten, dan komt er een

oogenblik dat aan de lange zijkanten, bij de stolling van het eerste eutektikum een dun massief laagje is ontstaan, terwijl aan de korte zijkanten dit reeds zwaarder is. Vanaf dat oogenblik komt de inkrimping van dit *geheel* vastgeworden metaal in aanmerking, waarbij het dan zeer goed begrijpelijk is (omdat de smalle zijkanten steviger zijn dan de lange) dat een flauwe naarbinnen-buiging van de beide zijvlakken vooral in 't midden zal optreden. Dit verschijnsel vindt nu vrij regelmatig bij de tinnen plaats, bij de pasmunttinnen (die het dunst zijn) zeer zwak, iets sterker bij die van een gehalte 0.945. Zoo gaven diktemetingen aan een tin der laatste soort, genomen op afstanden van telkens 5 mM., van ééne zijde tot de andere, de waarden:

12.21, 12.17, 12.13, 12.11, 12.07, 11.85, 11.80, 11.97, 12.01, 12.06, 12.05, 12.10, 12.16 mM.

Dus een duidelijke inzinking van 0.4 mM. in 't midden. Deze bewerkt eene geringe vermindering van de vloeistofbeweging in het centrale gedeelte van boven naar beneden.

3°. In gegoten legeringen, zooals de hier besprokene, gelijk trouwens veel algemeener, komen in mindere of meerdere mate poriën voor, van mikroskopische afmetingen tot dezulke die met het bloote oog duidelijk zichtbaar zijn. In vergelijkbare gietstukken blijkt de talrijkheid van dit optreden (ook de grootte der poriën) afhankelijk te zijn van een aantal omstandigheden, als snelheid van afkoeling, samenstelling der legering e. a. zonder dat het nog voldoende zeker bekend is, hoe de juiste vorm dezer afhankelijkheid is. Bij het hier onderzochte materiaal was opvallend de afwezigheid van poriën in de buitenste lagen, terwijl zij dikwijls in de meer naar het midden gelegen gedeelten veel voorkwamen.

Ook was hun optreden talrijker bij de legering met het gehalte 0.636 dan bij dat van 0.945. Maar hoe het zij, bevreemdend is dit voorkomen geenszins waar het geheele stolproces, vanaf het oogenblik dat een vaste buitenlaag is geformeerd, begeleid wordt door samentrekking van het daarbinnen liggende materiaal, die volledig en snel slechts wordt geneutraliseerd door toevoer van hoogere lagen zoolang de dunvloeibaarheid van de toestroomende legering dat mogelijk maakt. Gebeurt dit onvolkomen dan moeten er luchtledige kleinere of grootere holten het gevolg daarvan zijn. Als voorbeeld moge Fig. 6 dienen, een photo van een vertikale doorsnede over het midden van een deel van een munttin (gehalte 0.636), welk vlak eenigszins gepolijst en met fijne houtskool ingewreven werd.

Overgaande tot de meer directe gevolgtrekkingen uit de boven gegeven voorstelling van het mechanisme der stolling als oorzaak

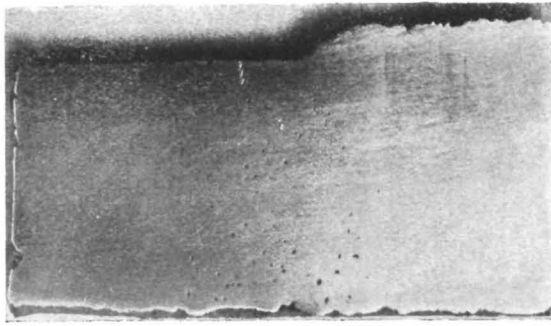


Fig. 6.

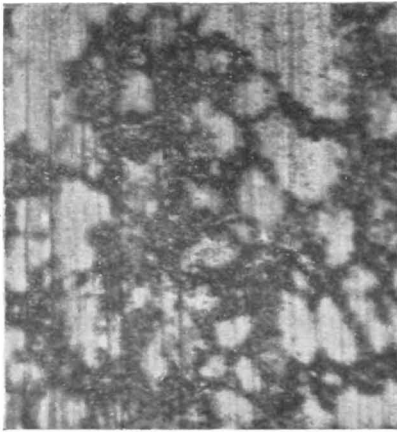
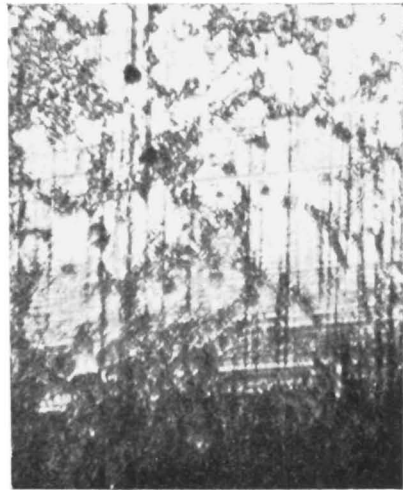


Fig. 7.



Rand.

Fig. 8.

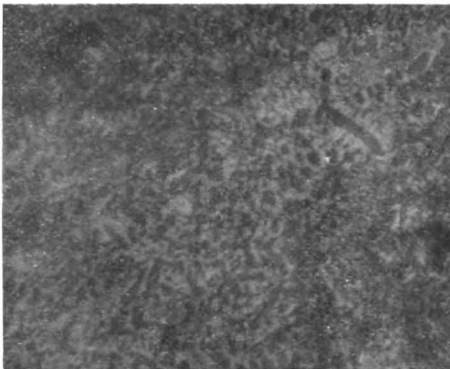
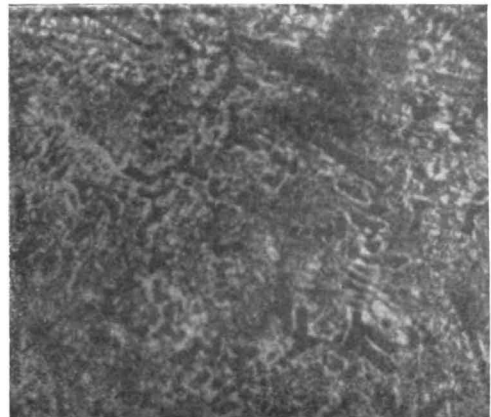


Fig.



).

van de liquatieverschijnselen bij zilver-koperlegeringen, zijn het wederom drie punten die vooral de aandacht trekken. Dit zijn *A* het mikroskopisch onderzoek; *B* de samenhang tusschen liquatie en snelheid van stolling; *C* een schematische berekening der maximale liquatie. Zij worden achtereenvolgens besproken.

A. Mikroskopisch onderzoek van slijpvlakken der bestudeerde legeringen, genomen loodrecht op de lengterichting der munttinnen heeft bij veelvuldige herhaling en verwisseling van materiaal nimmer eenige bevestiging gegeven van de meening door Behrens uitgesproken over den bijzonderen aard der kristallisatie die de liquatieverschijnselen tengevolge zoude hebben (waarover reeds boven werd gehandeld). Er is noch bij de zilver- noch bij de koperrijkere legering sprake van een overheerschende richting van mikroskopische kristalgroeperingen loodrecht op de wandrichting met een toenevende vertakking naar het midden. Ik voeg ter verduidelijking eenige mikrographiën bij van slijpvlakken, gelegen zooals zoo juist werd aangegeven. De vlakken werden gepolijst ¹⁾, door aanloopen geëetst en daarna gefotografeerd. De pijl bij de reproductie geeft de richting aan loodrecht op de meest nabijgelegen zijkant van het onderzochte monster.

1. Randgedeelte van een slijpvlak. Gehalte legering 0.945. Witte zilverkristallieten, waartusschen onregelmatige afscheidingen, uit eutektikum bestaande (Fig. 7).

2. Zelfde slijpvlak als 1, maar een gedeelte verder van den rand gelegen (de streping is evenals in Fig. 7 een gevolg van onvolledige polijsting. (Fig. 8.)

3. Gehalte der legering 0.636. Slijpvlak onmiddelijk naast de zijkant genomen. Koperkristallen + eutektikum. (Fig. 9.)

4. Slijpvlak als 3; gedeelte meer uit het midden van de doorsnede genomen. (Fig. 10.) Alle vergrootingen zijn $240 \times$ lineair.

B. Aansluitende aan de gegeven voorstelling van het oorzakelijk verband tusschen liquatie en het stollingsproces zooals dit uit de bekende stolfiguur moet worden afgeleid, kan men, verder gaande, een eenigszins quantitative betrekking tusschen den omvang der liquatie en de snelheid waarmede stolling in vergelijkbaar materiaal plaats heeft, vaststellen. Daaraan moet de opmerking voorafgaan dat de eigenlijke liquatie (voorloopig steeds van zilver-koperlegeringen sprekende) zooals men die begrijpt als het gehalteverschil tusschen de gedeelten met de meest uiteenlopende gehalten, i. c. het midden

¹⁾ Het polijsten der zilverrijkere legeringen is door de zachtheid van dit materiaal nogal bezwaarlijk.

en de buitenzijde van de gietstukken, dient te worden gesplitst in twee gedeelten en wel het gehalteverschil 1°. tusschen buitenzijden en het totale gemiddeld (smelt-)gehalte en 2°. tusschen het laatste en het gehalte van de centrale deelen. Beide zullen den invloed der stollingssnelheid ondervinden.

Bij oneindig snelle vastwording van eene homogene binaire smelt zou de gestolde legering volkomen gelijkslachtig moeten zijn. Te verwezenlijken is dit natuurlijk niet¹⁾; steeds is, zij het een uiterst gering, tijdsverloop noodig om de kristalvorming, gepaard met warmteafgifte aan de omgeving, te bewerkstelligen. Eene liquatiegraad = 0 is dus een grensgeval. Hoe gering ook, een zekere waarde moet zij hebben, en dit geldt voor elk der beide helften waarin wij de liquatie zoeven splitsten. De liquatie in de buitenlagen, veroorzaakt door een naar buiten gerichte verschuiving van eutektikum, zooals wij die boven beschreven, stelt voorop dat, hoe snel de stolling ook moge geschieden, er nog voldoende tijd is, dat in een horizontale laag van het gietstuk de verschillende stadia der kristallisatie elkaar op zoo'n wijze opvolgen dat de bedoelde stofverschuiving ongeveer horizontaal gericht kan plaats vinden. Hoe sneller nu de stolling in zoo'n laag hoe geringer de temperatuurverschillen (en die der kristallisatie dus) daarin tusschen peripherische en centrale gedeelten. Maar dan tevens des te grooter het verschil op elk punt eener horizontale laag met elk deeltje daarboven dat later in den gietvorm is gegoten. Bij zeer sterke toeneming der stollingssnelheid zal de „aanvullende” stroom van vloeibare legering van andere samenstelling steeds minder horizontaal, maar steeds meer van boven naar beneden gericht zijn, zoowel aan den omtrek als in het midden. Maar ook des te minder reden voor verschil tusschen de buitenste lagen en de daaropvolgende. Dergelijke redeneering is ook toe te passen op het optreden van de liquatie in de middelste lagen (vergeleken met de smelt).

Terwijl nu bij verminderde stollingssnelheid de omstandigheden zich kunnen voordoen dat zoo goed mogelijk het vroeger beschreven geval (waarvan Fig. 4 een schematisch beeld trachtte te geven) wordt verwezenlijkt, zal bij verdere voortzetting in dezelfde richting, dus bij toenemenden duur van het proces, ten slotte weer een overeenkomstige toestand als bij zeer plotseling vastworden in het leven worden geroepen. Men denke zich slechts zeer dicht bij het grensgeval (waartoe men zoo ver als de experimenteerkunst gedooft zal kunnen naderen) waarbij dus de stolling bij uitstek langzaam plaats

¹⁾ Noodzakelijk zou zijn stolling zonder warmte-effect tot één amorphe of kristallijne vaste fase.

heeft. Dan is in elke horizontale laag de kristallisatie-toestand op het oogenblik zoo goed als dezelfde; terzelfdertijd wordt dus de eutektische temperatuur bereikt en, daar toch steeds tengevolge van de wijze van gieten iedere hoogere laag iets ten achteren is bij een lagere, wordt samenkrimping door het stollen van eutektikum op elk plekje gevolgd door aanvulling van een gelijksamengestelde smelt er boven gelegen. Er is dus ook *dan* nauwelijks reden voor ongelijkheid van gehalte tusschen centrum en peripherie. In Fig. 11 mogen *a*, *b* en *c* een schematisch beeld geven van de toestroomingen van smelt tengevolge van stolling in een horizontale laag.

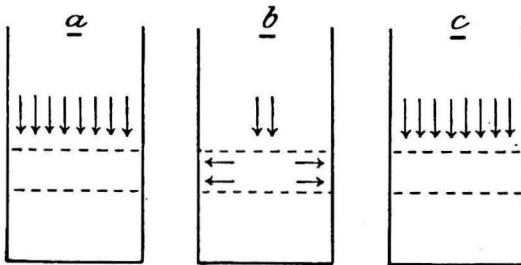


Fig. 11.

a stelt daarbij dan een uiterst snelle, zoo goed als momentane stolling voor, *c* een uiterst langzame en *b* een tusschengeval. *a* en *c* stemmen overeen; *b* verbeeldt een ideaal geval van zuiver horizontale en vertikale verplaatsingen.

Tusschen *a* en *b* evenals tusschen *b* en *c* zijn dan weer overgangstoestanden, die ook waarden geven voor de liquatie (zoowel

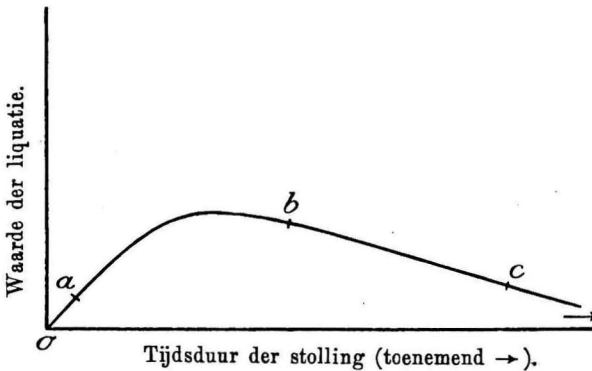


Fig. 12.

de peripherische als de centrale) welke theoretisch = 0 is bij *a* en *c* en maximaal bij *b*.

M. a. w. wil dit zeggen dat elk der beide onderdeelen der liquatie bij afnemende snelheid der vastwording van een gietsel, ceteris paribus, in omvang stijgt om over een maximum gaande later weer te dalen. Fig. 12 stelt dit in beeld voor; de eindtoestanden (liquatie = 0) zijn natuurlijk nooit geheel te bereiken.

Tot bevestiging van de hoofdzaak van het voorafgaande, een stijgende en later weder dalende liquatie bij toenemenden duur der stolling, al het overige gelijk gebleven, worden de volgende proefnemingen vermeld:

Wij hebben materiaal vervaardigd, weder in den vorm van munt-

tinnen, zoowel van de legering met een gehalte van ± 0.945 als dat van ± 0.636 , maar zoodanig dat met zekerheid de volgorde bekend was van den tijd waarin de stolling van telkens 4 soorten overigens gelijk materiaal, had plaats gevonden. Die volgorde toch was af te leiden uit de omstandigheden van het gieten.

Bij de eerste reeks proeven was het gemiddeld gehalte van het materiaal 944.74 duizendsten, bij de tweede reeks 635.6 duizendste. In elke reeks 4 variaties:

I. Gegoten in een kouden ijzeren gietvorm. Van de verkregen tin werd het onderste gedeelte genomen dat wel zoo snel gestold is als praktisch uitvoerbaar is.

II. Van dezelfde tin als sub I werd materiaal genomen ongeveer ter halver hoogte van de tin; de stolling kan niet dezelfde snelheid gehad hebben.

III. In denzelfden gietvorm werd gegoten nadat deze eenigszins was voorgewarmd. Er werd weder een deel der legering genomen ter halver hoogte van de tin. Stollingsduur noodzakelijk lager dan sub II.

IV. Een tin van dezelfde afmetingen, gegoten niet in ijzeren vorm, maar in zand. Nog langzamer bekoeling.

De gietvorm was bij de 1^e en bij de 2^e serie dezelfde.

Bij elke proef werd nu bepaald het gehalte van proefmetaal, 1^e genomen uit het midden van het voorhanden stuk der tin; 2^e genomen in een laag van 1 mM. dik, rondom van hetzelfde stuk. Het laatste gehalte noem ik a , het eerste c . De bovengenoemde gehalten der smelt s .

Dan geeft de volgende tabel van beide seriën en elk der 4 proeven de waarden a , c , de onderlinge gehalteverschillen en die met s .

	Proef	Gemiddeld gehalte der buiten- zijde a	Gehalte in het centrum c	$s-a$	$c-s$	$c-a$
1 ^e Serie. Gehalte der smelt: $s = 0.944^{74}$.	I	943.9	945.0	0.8	0.3	1.1
	II	942.56	947.5	2.2	2.8	5.0
	III	942.04	947.2	2.7	2.5	5.2
	IV ¹⁾	944.97	946.0	-0.2	1.3	1.0
2 ^e Serie. Gehalte der smelt: $s = 0.635^6$.	I	635.55	635.0	0.0 ⁵	-0.6	-0.5 ⁵
	II	636.18	634.9	-0.6	-0.7	-1.3
	III	638.6	623.8	-3.0	-11.8	-14.8
	IV	637.02	632.2	-1.4	-3.4	-4.8

¹⁾ Nog op een ander geval van nog veel langzamer stollen van deze smelt dan bij IV kom ik nader terug. Niet hier omdat door geheel andere omstandigheden der proef de vergelijking onjuist zou zijn. Daarbij komt intusschen een nog veel geringere liquatie voor.

Ik acht deze uitkomsten bij uitstek gunstig wegens hunne volledige regelmatigheid. In elk der 2 seriën opklimmende van proef I tot IV, dus tevens in duur van den stollingstijd, gaat de totale liquatie ($c-a$), zijnde het verschil van centrum en buitenlaag, zowel als elk harer componenten, dat zijn de gehalteverschillen aan buitenzijde of in het centrum met het oorspronkelijk gehalte, eerst geregeld en zonder eenige uitzondering toenemen en later weer afnemen. Ook zijn weder de teekens dier verschillen bij het hooge zilvergehalte en bij het lage tegengesteld. En omdat de proefnemingen vergelijkbaar zijn zoude men het haast wagen uit deze cijfers nog de conclusie te trekken dat de maximale liquatie in de 1^e serie merkbaar kleiner zal zijn dan in de tweede, hetwelk niets bevreemdends heeft, zooals nog zal blijken.

Deze eigenaardige betrekking, nu wel vastgesteld tusschen liquatie en stollingsduur, zoodanig dat de eerste een maximumwaarde moet hebben, leidde onmiddellijk tot een, naar mijne meening, interessant resultaat. Zij geeft toch direct de verklaring voor het opmerkelijke feit, boven vermeld, dat Roberts Austen een sterk verminderde liquatie had gevonden bij zilver-koper met sterk verlengde stollingsduur, hetgeen met de meer primitieve opvattingen omtrent het stollingsproces evenzeer in strijd was als met de later door Matthey gevonden resultaten. De oplossing is nu zeer eenvoudig; beide onderzoekers hebben juist geëxperimenteerd; alleen Roberts Austen heeft liquaties gemeten welke lagen, in Fig. 12 *rechts* van het maximum, zooals bijv. *b* en *c*, terwijl Matthey met veel grooter snelheid van stolling experimenteerende, een liquatie als bijv. van het punt *a links* van het maximum heeft bepaald.

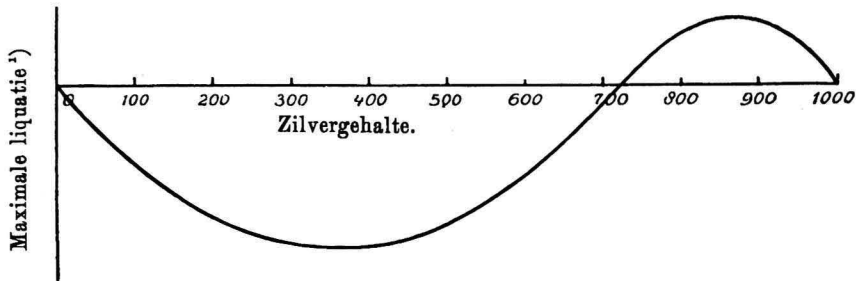
Op gevaar af van te vergaande gevolgtrekkingen af te leiden uit de verkregen resultaten waag ik het voor de overigens alleen kwalitatief besprokene liquatie een numerieke betrekking af te leiden die haar verbinden moet (bij de zilver-koperlegeeringen en analoga) met de variaties in zilveragehalte der legeeringen. Dit kan dan slechts hoogstens gelden voor de liquatie opgevat als gehalteverschil van de buitenste lagen der legeering en het oorspronkelijk smelt-gehalte. Deze is immers afhankelijk, zooals betoogd werd, van de verschuiving van eutektikum naar de buitenlagen; de mate waarop dit geschiedt hangt samen met den stollingstijd, maar één waarde ervan zal berekend kunnen worden en wel de maximumwaarde die deze liquatie zal kunnen bereiken. Geen grooter wijziging in gehalte is toch in de buitenste laag der legeering te veroorzaken dan die,

welke geldt voor het geval, dat de totale volumevermindering, ontstaan door het vastworden van het eutektikum tusschen de eerstafgescheiden zilver (of koper) kristallieten wordt aangevuld door smelt met 't laagst mogelijk, dat is eutektisch gehalte. Nu zagen wij reeds dat het soortelijk volumen van zilver-koper-eutektikum bij 't vastworden afneemt van 0.110⁵ tot 0.104, eene contractie derhalve van $\pm 6\%$. Dan is de maximale gehalteverlaging bij eene zilverrijke legering leverende a -deelen zilver en $1000 - a$ deelen eutektikum licht te berekenen. (Zilvergehalte dier legering is $0.28 a + 720$, het eutektikum tegen 720 duizendsten gerekend). Na stolling waarbij het ontbrekende door eutektikum is aangevuld, is behalve a deelen zilver ($1000 - a$) 1.06 eutektikum aanwezig. Het zilvergehalte ter plaatse is daardoor geworden $\frac{1000 a + 720 (1060 - 1.06 a)}{1060 - 0.06 a}$ hetwelk door aftrekking van het oorspronkelijk gehalte de vermindering daarvan aangeeft. Dit verschil $\frac{16.8 a - 0.0168 a^2}{1060 - 0.06 a} = F(a)$ zal een maximumwaarde verkrijgen wanneer $\frac{dF(a)}{da} = 0$ hetgeen bij berekening geeft een waarde $a = 507$ duizendsten, waarmee een zilvergehalte 0.862 en een maximumwaarde der „peripherische” liquatie van 4.1 duizendsten overeenstemt.

Op eenvoudige wijze is die liquatie ook voor elk ander gehalte te berekenen. Voor het gehalte 0.720 wordt zij 0 en negatief voor lagere waarden (d. i. het gehalte der buitenlaag is hooger dan dat der smelt). Een maximale negatieve waarde wordt dan weder bereikt bij een gehalte dat door berekening op 0.395 wordt gevonden, waar dan de liquatie aan de buitenzijde 10.³ duizendsten zou bedragen. Voor verschillende gevallen wordt de zoo berekende liquatie der buitenste lagen (maximaalwaarden voor ieder gehalte) de volgende:

Gehalte	Liq.	Gehalte	Liq.
1000	0	636	—4.2
945	2.7	600	—5.7
900	3.8	500	—8.8
862	4.1	395	—10.3
800	3.3	300	—10.2
720	0	200	—8.5
700	—1.1	100	—5.1
		50	—2.8

In Fig. 13 wordt deze samenhang tusschen gehalte en grootst bereikbare liquatie in de buitenste lagen voorgesteld.



¹) In de buitenlagen.

Fig. 13.

Het is nu wel eenigszins opmerkelijk dat de waarden der hierbedoelde liquatie, zooals zij bij de verschillende proeven opgenomen, in de tabel op pag. 28 experimenteel werd bepaald, nimmer de op de juist aangegeven wijze berekende hoogste waarden overschrijden. De berekening toch leerde dat die hoogste waarde kan zijn voor

Gehalte 0.945

Gehalte 0.636

2.7

4.1

terwijl de hoogst gevonden waarden waren voor

Gehalte 0.945

Gehalte 0.636

2.7

3.0

Geen overschrijding derhalve.

Ten overvloede zij nogmaals opgemerkt, dat deze berekeningen alleen van toepassing kunnen zijn op de liquatie in de buitenlagen van het gietstuk. De liquatie daarentegen in de centrale gedeelten berust op een anderen grond; daarvoor is een analoge berekening van het maximum niet goed uitvoerbaar. Omdat in de boven gegeven wijze van voorstelling de centrale liquatie wordt veroorzaakt doordat rondom reeds afgezette kristalaggregaten, van zilver of koper de smelt wegvloeit en wordt vervangen door eene van iets hooger zilver (of koper) gehalte, maar niet te bepalen in welke mate, is geene grenswaarde van de verandering op te geven. Wel is het aan te nemen dat bij gelijke verschuiving het gehalte der smelt des te sterker daar ter plaatse verandert door reeds gevormd zilver of koper, naarmate het gehalte der smelt verder afwijkt van 1000 zilver (bij de zilverrijkere), of van 0 zilver, bij de koperrijkere legeringen. De „centrale” liquatie zal dus waarschijnlijk toenemen

bij hoog zilveragehalte, naar gelang dit laatste tot zeer dicht bij de eutektische samenstelling daalt, om dan snel tot 0 af te nemen, een evensnel weer toenemende negatieve waarde daarop aannemende tot spoedig een maximumwaarde (maar aanmerkelijk grooter dan bij het hoogere zilver) bereikt is, die dan geleidelijk kan dalen naarmate het gehalte lager wordt. Dit deel der liquatie zou daarnaar wel op andere wijze met het gehalte in betrekking staan dan het deel dat aan de buitenzijde haar hoogste waarde vertoont. Met de boven in de tabel op pag. 26 vermelde cijfers stemt deze opmerking wel overeen. De som, d. i. de totale liquatie, kan echter moeilijk in betrekking worden gebracht met het gehalte van een bepaald soort legeringen. Zeer in het ruwe kan men hoogstens zeggen dat bij de zilver-koperlegeringen (en andere binaire met analoge stolfiguur) de liquatie (totale) = 0 is bij de gehalte 0 en 1000 voor het eene metaal en bij de eutektische legering; dat zij echter van de laatste uitgaande spoedig stijgt en wel het hoogst bij verplaatsing naar de zijde van datgene der twee metalen, dat op den grootsten afstand van het eutektikum ligt.

Eindelijk zij hier nog een eigenaardige proef vermeld, welke een voorbeeld geeft van een buitengewoon langzame bekoeling bij een zilver-koperlegering van ± 0.945 gehalte en die dus, in overeenstemming met fig. 12 een zeer geringe liquatie moest vertoonen. Zij doet dit inderdaad maar geeft tevens nog een ander feit waar te nemen, dat wel vermelding verdient, nl. in een zeer dun laagje aan de buitenzijde van het metaal een optreden van zeer merkbare gehalte-verandering, maar in een richting tegengesteld aan die welke normaal optreedt; en wel in dit geval een gehalte-verhooging. Schijnbaar dus een uitzondering op de gewone en algemeen geldende regel. Vooreerst de beschrijving der proef:

Er werd gesmolten zilver-koperlegering van bovengenoemd gehalte in een dikwandige (2 cM. wand) magnesiëtkroes, en wel in een vertikalen, cilindrischen kryptoloven, die zelve ook reeds dikwandig, in dit geval het voordeel aanbood een uiterst langzame afkoeling van het daarin geplaatste toe te laten, aangezien snellere afkoeling door de aanwezigheid van de dikke laag wit gloeiend kryptol sterk werd tegengegaan. De legering werd niet gegoten maar onder kool in den gesloten oven gelaten. De verkregen metaalcylinder werd na bekoeling rondom over het middengedeelte in zeer dunne lagen, in den beginne van $1/20$ en $1/10$ mM., daarna $1/2$ en 1 mM.,

mechanisch afgedraaid en van iedere portie het gehalte bepaald. De uitkomsten (van buiten naar binnen gaande) waren de volgende:

$\frac{1}{20}$ mM.	$\frac{1}{10}$ mM.	$\frac{1}{2}$ mM.
951.4 (buitenzijde)	945.0	944.3
951.5	4.9	4.3
952.5	4.4	4.4
948.	4.1	
948.	4.2	1 mM.
946.8	4.2	4.6
	4.3	4.6
$\frac{1}{10}$ mM.	4.1	4.8
946.0	4.6	4.2
4.8	4.5	
4.4	4.4	Middengedeelte
4.8	4.5	in 't geheel 944.5

Een zeer dun laagje aan de buitenzijde, nog geen halve mM. dik vertoont dus een zeer opmerkelijke gehalteverhoging; vandaar af naar het midden was overigens de ongelijkslachtingheid opvallend gering. Dit laatste stemt geheel overeen met de boven voorziene verwachting bij een zoo uiterst langzaam gestolde smelt. Maar ook het verschijnsel aan de buitenzijde vindt gemakkelijk hare verklaring. Wanneer toch de liquatie in dit geval zoo zeer gering is, dan zoude dit zoo zijn omdat bijna tezelfder tijd de geheele massa op de temperatuur van het eutektikum gedaald zijnde, al dat eutektikum dat als water in een spons tusschen het samenhangende netwerk der zilverkristallisatie is opgenomen bijna gelijkmatig stollen kan, waardoor geen reden voor ongelijkheid bestaat. Maar is het dan te verwonderen dat dit bijna in haar geheel gelijktijdig stollen van het eutektikum, onder inkrimping geschiedende, tengevolge kan hebben een zwakke terugtrekking van die stollende massa ook in de richting van buiten naar binnen (in hoofdzaak stellig nog van boven naar beneden) zoodat de reeds vaste zilverkristallieten aan de buitenzijde, die op haar plaats blijven, tot op zeer geringe diepte een deel van het eutektikum dat hen omgaf heeft verloren, waardoor het gehalte ter plaatse iets wordt verhoogd? De bovenstaande proef geeft het antwoord alsmede de te voren gedane waarneming dat een duidelijk netwerk van kristalaggregaten op de buitenkant, bij het uitnemen uit de kroes, zichtbaar was.

§ 3. „Zwaartekrachtliquatie“.

Wanneer zooals hier, sprake is van ongelijkslachtingheid van zilverkoperlegeringen tengevolge van de processen die de stolling begeleiden, dan dient nog melding te worden gemaakt van een nog niet besproken andere oorzaak voor ongelijke verdeeling der samenstellende metalen. Bij het onderhavige onderzoek deden zich enkele malen gevallen daarvan voor en wel in het bijzonder bij zeer langzame bekoelingen. Bedoeld wordt eene ontmenging der twee metalen tengevolge van de werking der zwaartekracht op half gestolde smelten. Als bij eene stolling een metaal zich begint af te zetten, b.v. zilver zooals hier, dat soortelijk zwaarder is dan de vloeistof waarin het zich heeft gevormd en op zoodanige wijze dat eene verplaatsing uit eigen beweging niet geheel wordt verhinderd, dan zal een neiging bestaan voor dat zilver om in de onderste lagen van het metaalstuk in relatief grooter proportie dan in de bovenste voor te komen. Een lichter metaal zal omgekeerd trachten zich in opwaartsche richting te bewegen.

Slechts bij uitzondering zal deze vorm van liquatie, die men de „zwaartekrachtliquatie“ zou kunnen noemen, haren invloed in de techniek doen gelden¹⁾. Er is toch voor noodig een rustig en zeer langzaam stollen. In de praktijk worden smelten bijna steeds uitgegoten in vormen waarin zij bijna altijd zeer snel bekoelen. Bij gemakkelijk smeltende legeringen, gegoten in ruime hoeveelheden en met groot verschil in soortelijk gewicht der componenten, zou een optreden zijn te verwachten. Een goed voorbeeld daarvan levert de stolling van hardlood, eene legering van lood met een zeker percentage (tot ± 20) aan antimonium. Daarbij hebben de antimonium-kristallen, welke zich het eerst afzetten, wanneer hun gehalte grooter dan 12 % is, gelegenheid in de soortelijk zeer zware smelt voor een deel op te stijgen en zich te verzamelen onder de door afkoeling aan de lucht spoedig ontstane vaste bovenkorst.²⁾

Enkele voorbeelden die zich bij opzettelijk zeer langzaam uitgevoerde stollingen van zilverkoper hebben voorgedaan, mogen ter verduidelijking worden aangehaald. Het materiaal, zilveragehalte ± 0.945 , waarvan in de beide vorige bladzijden sprake was, is

¹⁾ Niet te verwarren met een scheiding, die aanleiding geeft tot de vorming van twee vloeistofflagen.

²⁾ Het is hier niet de plaats uitvoeriger hierop in te gaan. Beschrijving en illustraties zijn te vinden o. a. in Heyn. Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde, 1903, pag. 22.

in deze richting onderzocht, doordat de langzaam bekoelde metaalcylinder vanaf de boven- en de onderzijde in dunne, eenigszins schuin toeloopende lagen, is afgedraaid, en elk dier monsters werd geanalyseerd. De gehaltecijfers waaraan even voor en even na het middelgedeelte (gehalte 944.5 duiz.) enkele ontbreken, waren van boven naar beneden de volgende (in duizendsten):

941.7	Midden.	
943.7	945.3	
944.3	945.2	
944.5	944.9	(De tweede reeks
944.8	944.0	dezer getallen
945.1	944.6	volgt op de eerste)
945.2	945.4	
944.7	947.0	
944.4	950.1	

Afziende van enkele onregelmatigheden blijft toch het positieve resultaat, dat het gehalte aan het bovenoppervlak het laagst en dat aan de onderzijde het hoogst was.

Veel sterkere verschillen treden op bij een dergelijken metaalcylinder van een gehalte van ± 0.640 , die op overeenkomstige wijze is verkregen. Hierbij scheiden zich eerst koperkristallen af, die, als lichter dan de vloeistof zullen trachten te gaan drijven, daardoor het gehalte in de bovenste lagen te doen verlagen, zoodat een gehalteverhoging beneden is te verwachten. Deze laatste gehalteverhoging moet natuurlijk een bovenste grens hebben en wel de waarde van het gehalte van het eutektikum, omdat bij zoo volledig mogelijke opstijging van het koper alleen eutektikum aan de onderzijde overblijft; hooger gehalte is uitgesloten. Inderdaad laten de volgende cijfers zien dat bijna zuiver eutektikum in de benedenste lagen voorkwam.

De gehalten waren, weder van boven naar beneden (in duizendsten):

280 (boven)	624	702 ⁵
419	(hiaat)	706
467	656 (midden)	712
497 ⁵	(hiaat)	709
529	668 ⁵	709
562	676	710
585	682	709
613	689	709
601	694	711 (onder).

Dit is wel een ontmenging (van 280 tot 711 duiz.) op zeer groote schaal. Het is niet bevreemdend dat de zwaartekrachtsliquatie bij dit laatste gehalte zooveel aanzienlijker blijkt dan in het voorafgaande voorbeeld. Van veel gewicht zullen toch de relatieve hoeveelheden van het eerst stollende metaal en die van het eutektikum zijn. Bij het gehalte 0.945 heeft men 80 % zilver + 20 % eutektikum; bij 0.640 echter 11 % koper + 89 % eutektikum. Weinig kristallen in een overmaat vloeistof zullen meer gelegenheid hebben aan de werking der zwaartekracht gehoor te geven dan bij tegengestelde omstandigheden waar, zooals in ons geval van zilverovermaat, de samenhang van die dichte kristalaggregaten veel hechter en inniger is dan wanneer deze laatste tot een gering bedrag voorkomen.

In het zoo juist vermelde geval van groote ongelijkheid bij een gehalte van 0.640 was ook nog de liquatie in horizontalen zin onderzocht. De uitkomsten daarvan waren in een zelfde horizontale schijf, afgedraaid van den cylinder, uitermate grillig; uit den aard der zaak, waar zulke omvangrijke dislocaties hadden plaats gehad als boven is gebleken. De verdere mededeeling kan daarom achterwege blijven.

Eindelijk kon verwacht worden dat bij bekoeling van smelten met gehalten, aanzienlijk lager dan 0.945 maar hooger dan de eutektische legering, b.v. van \pm 750 duizendsten, eene zwaartekracht-liquatie zou zijn te verkrijgen, waarbij grooter verschillen konden optreden; wellicht zoozeer dat bij zinken der eerst gevormde zilverkristallen de bovenlagen min of meer tot het gehalte van het eutektikum konden zijn genaderd. Dit bleek waar te zijn. Gehalte der smelt was 0.749 (dus ruim 10 % zilver, en bijna 90 % eutektikum). Analyse der lagen van boven naar beneden gaf in duizendsten:

717.3 (boven)	749 (midden)
716.7	781.5
717.4	806
740	819
735.5	821
740.5	832 (onder)

De interessante vraag die zich hierbij aansluit, in hoeverre of eene dergelijke zwaartekrachts-liquatie bij het eutektikum zelve mogelijk is, wordt hier slechts aangestipt. Zij is in onderzoek.

§ 4. Liquatie en stolfiguur.

De in het voorgaande gegeven beschouwingen over de oorzaken en het ontstaan van liquatie bij zilver-koper-legeeringen ¹⁾ bevestigd wordende door alle daaraan verrichte onderzoekingen, zijn van wijdere strekking. Daar toch het verschijnsel, zooals het zich hier voordeed in direct verband bleek te staan met de gedaante der stolfiguur en slechts gebruik gemaakt is van het feit dat de stolling der aggregaten, die zich uit de smelt afzetten onder volumevermindering plaats heeft, zullen analoge conclusiën kunnen worden getrokken voor de liquatie van andere binaire legeeringen, die aan dezelfde voorwaarden voor stolfiguur en contractie voldoen. Maar het is bovendien zeer eenvoudig om af te leiden of en zoo ja in welke richting liquatie mogelijk kan zijn bij binaire legeeringen welke niet op dezelfde wijze zich bij hun vastworden verhouden. Daarom moge hier nog voor eenige voorbeelden van de verschillende stollingswijzen kort worden aangegeven, hoe men in die gevallen ongelijkslachtheid der vaste legeeringen kan voorspellen.

Er zal daaraan worden toegevoegd eene opsomming van de voornamere en experimenteel onderzochte gevallen van liquatie bij binaire legeeringen, die het tot dusverre hebben moeten stellen zonder eenige verklaring, en waarvan sommige ook nu nog verdere toelichting noodig hebben.

Legeeringen van twee metalen (of een metaal + een metalloïde) die tot eene enkele homogene vloeistof gesmolten op regelmatige wijze door warmteafgifte aan de omgevende wanden tot stolling worden gebracht, kunnen dit op meermalen beschrevene wijzen doen, waarvan de eenvoudige typen voor ons doel zijn aan te halen.

a. De beide metalen zetten zich onvermengd uit de smelten van verschillende gehalten af; slechts bij ééne concentratie (die van het eutektikum) kristalliseeren zij gelijktijdig in vaste verhouding. De stolfiguur bestaat uit twee krommen, afdalende van de smeltpunten der enkele metalen, totdat zij elkander in het eutektische punt snijden. Wanneer, wat bijna altijd het geval zal zijn, het eutektikum bij het vastworden inkrimpt, dan zal de vastgeworden legering in de buitenste lagen min of meer armer en in het centrum min of meer rijker zijn aan datgene der twee metalen, dat in de smelt in

¹⁾ Er wordt nu verder afgezien van de zwaartekrachtliquatie die op andere gronden berust en van geringer beteekenis is, omdat zij bijna alleen onder abnormale omstandigheden merkbaar gaat worden.

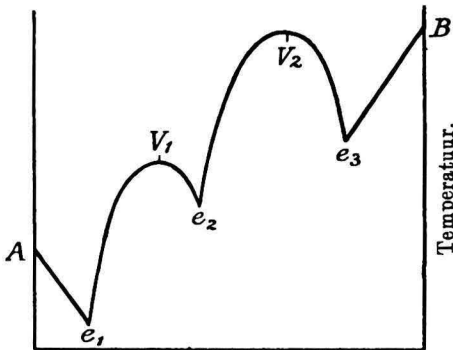
hoogere mate aanwezig is, dan beantwoordt aan de eutektische samenstelling.

Valt de verandering van dichtheid van het stollende eutektikum in andere richting, dan moet ongelijkslachtingheid in tegengestelden zin optreden.

Bij de zuivere metalen en het eutektikum is de liquatie = 0; welke waarde zij bij tusschengelegen gehalten kan aannemen, is op niet nauwkeurig te formuleeren wijze afhankelijk o. a. van de plaats die het eutektikum in de reeks der gehalteverhoudingen inneemt en van de snelheid der stolling.

Maar des te grooter zal zij, in overigens gelijksoortige omstandigheden verwacht kunnen worden te zijn (dus b.v. bij combinaties van dezelfde twee metalen, die op gelijkvormige wijze worden behandeld), naarmate het eutektikum meer éézijdig ligt en het legeringsgehalte zich verplaatst tot, ruwweg geschat, halverwege het eutektikum en het daarin in de geringste hoeveelheid voorkomend metaal.

Wanneer bij stolling in plaats van de zuivere metalen, vaste oplossingen daarvan tot zekere concentratiegrenzen optreden, verandert dit de voorgaande conclusie slechts in zooverre, dat overal de liquatie zich in verminderden omvang zal uiten.



Samenstelling.

Fig. 14.

eutektika e_1 , e_2 en e_3 ; de beide uiterste uit een der componenten + eene verbinding bestaande, e_2 uit V_1 en V_2 samengesteld. Wanneer wij aannemen dat alle stollingen onder samentrekking geschieden, dan zijn de volgende kwalitatieve conclusies omtrent liquatie te trekken uit beschouwingen, analoog aan de vroeger gegevene:

Smelten met samenstellingen tusschen A en e_1 geven legeringen bij welke de buitenzijde armer is aan A dan het centrum. Hetzelfde is het geval met smelten, liggende tusschen V_1 en e_2 en tusschen V_2 en e_3 . Daarentegen zal zich het tegengestelde voordoen bij de

b. De stolfiguur moge er ééne zijn als in nevenstaande figuur 14. Bij samenstellingen in de nabijheid der componenten A en B zelve scheiden deze bij bekoeling zich eerst af; daartusschen ligt de mogelijkheid van het optreden van twee verbinden V_1 en V_2 wier samenstelling beantwoordt aan de toppen der beide middenkurven in de figuur. Er zijn drie

smelten tusschen e_1 en V_1 , tusschen e_2 en V_2 en tusschen e_3 en B . Geen liquatie bij de drie eutektika, de zuivere componenten en bij verhoudingen, die overeenstemmen met de verbindingen V_1 en V_2 .

Zijn de verbindingen in gesmolten toestand gedissocieerd, dan zullen bij zoo snelle stolling, dat bij kristalliseeren eener verbinding niet spoedig genoeg nieuwe vorming uit de componenten plaats heeft, eenige complicaties te dien aanzien optreden.

c. Wanneer de beide metalen in alle verhoudingen gemengd kunnen kristalliseeren, terwijl in de kurve, die de beide metaalsmelpunten verbindt, geen maximum of minimum voorkomt, zooals in fig. 15, dan zal bij eene zeer langzame vastwording niet alleen om de bovenvermelde reden geen merkbare liquatie optreden, maar ook omdat de mengkristallen a_1 die bij eerste stolling uit eene smelt S_1 zich afzetten gedurende het verdere stollen zich geleidelijk wijzigen langs de kurve dier vaste mengkristallen tot a_2 , om zoodoende in evenwicht te blijven met de in samenstelling ook intusschen gewijzigde smelt, die op het laatste oogenblik tot S_2 zal zijn genaderd. Dan zou ten slotte ééne homogene massa a_2 zijn verkregen. Maar dit theoretisch verloop zal in werkelijkheid anders zijn. Bij zekere gemiddelde snelheden van afkoeling zal het volgende kunnen geschieden: Terwijl eerst weder de kristallisatie inzet met a_1 (Smelt S_1) verandert de smelt voortdurend in de richting S_2 zonder dat de omzetting in de vaste fase daarmee ook maar eenigszins gelijken tred houdt. Voortdurend zetten zich dan andere mengkristallen, tusschen a_1 en a_2 gelegen af. Nu zal echter het stoltraject zich verder gaan uitstrekken dan S_2 en b.v. tot S_3 kunnen genaderd zijn bij het einde der vastwording, terwijl zich tevens mengkristallen in grooter variatie van samenstelling (tusschen a_1 en a_3) hebben gevormd. Dit alles geschiedt weder eerst aan de buitenzijde van een gietstuk, en elk onderdeel van het proces iets later op verder naar het midden gelegen plaatsen. Bij eene contraheerende stolling is weer gemakkelijk te betoogen dat een vloeistofverschuiving naar buiten gericht zal voorkomen, die maakt dat het gehalte aan de buitenzijde iets hooger zal zijn, dan in het midden, aan datgene der twee bestanddeelen, dat het laagste smeltpunt bezit, en wel des te meer naarmate het traject $S_1 S_3$ grooter is. Hoeveel, is weder afhankelijk van den loop der stollingskromme ASB

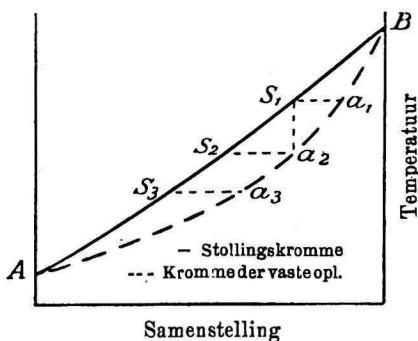
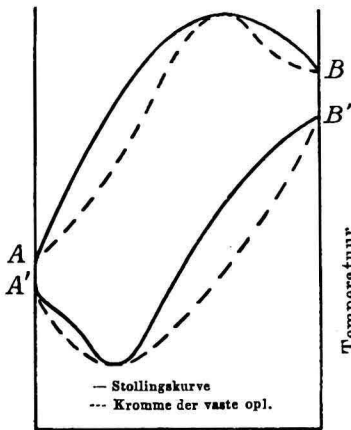


Fig. 15.

(d. i. practisch het verschil in smeltpunt tusschen A en B) en van den al of niet grooten afstand van deze curve tot die der vaste oplossingen AaB . De laatste omstandigheden schijnen echter meesttijds wel van dien aard te zijn dat een eenigszins belangrijke



Samenstelling

Fig. 16.

de samenstelling der smelt ligt tusschen het maximum en B (of minimum en A').

graad van liquatie in gevallen als deze gewoonlijk niet zal worden aangetroffen. De mogelijkheid daarvan is echter niet uitgesloten.

d. Heeft de stollingskromme bij onderbroken reeks van mengkristallen der beide metalen een maximum (of minimum) als in Fig. 16, dan kan in de buitenlagen van het vaste metaal een iets grooter rijkdom verwacht worden aan metaal A dan in het centrum, wanneer de samenstelling der smelt ligt tusschen het maximum en A (of minimum en B'), daarentegen aan metaal B , wanneer

§ 5. Liquatie bij binaire legeringen in de praktijk.

Behalve de zilver-koperlegeringen zijn er een aantal andere binaire alliages, waaraan bepalingen omtrent de mate van ongelijkslachtheid zijn verricht. Uit den aard der zaak spelen daarbij de meer kostbare metalen een groote rol. Bij gebrek aan leidend beginsel gaan echter deze bepalingen voor het meereendeel mank aan het euvel dat zij niet systematisch genoeg zijn opgezet, of het onderzoek niet volledig genoeg is geweest, om te kunnen zeggen dat men de beschouwde legeringen, wat hunne liquatie betreft, in voldoende mate kent. Al blijft er in dit opzicht bij verschillende legeringen, waaronder voor de techniek hoogst belangrijke (en juist hier is de liquatie een factor van zoo groot gewicht) veel te doen over, wat nu, naar ik vermeen, met meer succes dan te voren zal kunnen geschieden, toch acht ik het nuttig om samen te stellen welke resultaten reeds zijn bereikt en deze uitkomsten tevens, voor zoover dit mogelijk is, te vergelijken met de leidende begrippen, welke boven ontwikkeld werden. Het zal daarbij blijken dat voorzoover zekerheid bestaat in de uitkomsten van vroeger onderzoek, een voortdurend goede overeenstemming met de laatste aan het licht komt.

Achtereenvolgens zullen verschillende der onderzochte binaire legeringen worden besproken, zonder dat op volledigheid aanspraak wordt gemaakt.

Goud-koper. Het moge misschien eenige verwondering wekken, maar in de kennis van de al of niet volledige gelijkslachtheid dezer legeringen, van zoo buitengewoon groot gewicht voor den handel in dit kostbaar materiaal zijn nog duistere punten. Niet zoozeer heerscht onzekerheid omtrent de vraag of dergelijke liquaties als bij zilver-koper aangetroffen worden, hier mogelijk zijn; dit is stellig niet zoo en de liquatie goud-koper kan slechts van zeer lage orde zijn; anders had men niet tot op den huidigen dag, zelfs onder deskundigen die zich met onderzoek hebben beziggehouden, algemeen van meening kunnen zijn dat er geene liquatie quantitatief waarneembaar is. Dit zou goed overeenstemmen met een vorm van de smeltkrommen bestaande uit een vrijwel rechte horizontale lijn tusschen de smeltpunten van goud (1065°) en koper (1083°), een geval dat aanleiding ertoe moet geven, dat een smelt van willekeurige samenstelling zoo goed als geheel bij één temperatuur en gelijkslachtig, in den vorm van ternauwernood gevariëerde mengkristallen vast wordt.

Door recente onderzoekingen is nu wel reden ontstaan om aan het een en het ander te twifelen.

Van de oudere waarnemingen vermeld ik die van Levol ¹⁾ die onvoldoende beschreven proeven mededeelt over een speciaal onderzoek naar ongelijkheid in goud-koperlegeringen van de gehalten (goud) 0.925, 0.903, 0.816², 0.756, 0.608 en 0.236⁸ (de uitvoering zal ook wel geleden hebben onder het feit dat de smeltingen zonder kooldek hebben plaats gehad). Liquatie kon hij niet ontdekken.

Evenmin wist Péligot ²⁾ in legeringen van 0.900 goud een spoor daarvan aan te treffen, waaruit men heeft af te leiden dat de liquatie de grens van nauwkeurigheid zijner proeven niet zal overtreffen (deze was 0.2 duizendsten).

Weder geen ander resultaat bij verschillende herhalingen door Robert Austen, hier niet uitvoeriger te vermelden omdat zij later weder zijn opgenomen, maar waarin hij tot de slotsom komt dat, als er liquatie plaats heeft in goud-koper-baren deze dan beneden een waarde $\frac{1}{10000}$ moet blijven. Wel vond hij gehalteverschillen maar niet grooter dan dit cijfer.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] **39**, 8, (1853).

²⁾ Bull. Soc. d'Enc. de l'Ind. nat. [4] **4**, 481, (1889).

Het was eigenlijk wel duidelijk dat het noodig was, vóórdat met zekerheid zoo groote homogeniteit als bewezen werd aangenomen, dat eerst de hand werd geslagen aan eene verbetering van de nauwkeurigheid der goudproef. Naar mijne meening is zelfs door overigens zeer betrouwbare onderzoekers de (toch al groote) nauwkeurigheid dezer analytische methode overschat.

Intusschen is de zaak in een ander stadium gekomen nu door Roberts Austen en Rose ¹⁾ weder ten deele bevestigd werd, zij het ook met belangrijke wijzigingen, hetgeen Riche en Charpy ²⁾ gevonden hadden, dat nl. de stolfiguur goud-koper ³⁾ bestaat uit twee dalende kurven, elkaar snijdende in een eutektikum, hetwelk volgens laatstgenoemde onderzoekers zou liggen bij 940° en een gehalte van 55% goud. Zij maakten daarbij de opmerking dat hier vermoedelijk, te oordeelen naar het mikroskopisch onderzoek, een geval van onderlinge oplosbaarheid der vaste metalen in hooge mate zou voorkomen.

Intusschen gaven de waarnemingen van Roberts Austen en Rose een dergelijke stolfiguur, waarbij echter het eutektikum zou liggen bij 905°, bevattende niet 55 maar 82% goud. (Opmerkelijk: bijna 60 atoom % goud en 40 koper; eutektikum zilver-koper houdt eveneens 60 at. % zilver). Dit belangrijk punt van onzekerheid, niet alleen omtrent den vorm van de stolfiguur maar ook van hare beteekenis ten opzichte van het stollingsproces zelve ware allereerst tot klaarheid te brengen.

Omtrent de liquatie zelve in deze legeringen is evenzeer nadere studie nog noodig, ook na hetgeen door R. Austen en Rose in laatstvermeld onderzoek daaromtrent wordt medegedeeld. Terecht zagen zij in dat bij eene stolfiguur zooals nu was bepaald de mogelijkheid voor liquatie grooter was geworden. Zij hebben daarom opnieuw bepalingen gedaan aan de goudlegering van een gehalte ± 0.9166 en meenen, hoewel veel onregelmatig zich voordeed, dat toch in 't algemeen eene neiging zou bestaan voor een iets lager goudgehalte (hoogstens enkele tienduizendste deelen) in het midden van hun materiaal dan aan de zijden. Is inderdaad de laatstbekende stolfiguur juist dan zal dit niet zoo kunnen zijn. Ook om andere reden is dit liquatie-onderzoek te herhalen en wel omdat door R. A. en R. niet is gebruik gemaakt van gegoten materiaal zonder meer maar

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 67, 105, (1901).

²⁾ Administration des Monnaies et Médailles. Rapport au Ministre des Finances, 1899, p. XXXVIII.

³⁾ Een klein deel dezer stolfiguur, en wel aan de koperzijde, nog bij Heycock en Neville: Phil. Trans. 189, 46, (1897).

eerst nadat het in twee richtingen was uitgeplet, hetgeen de ongelijkslachtingheid stellig zal hebben gewijzigd. En bovendien dient de goud-cupellatie zelve, wat hare nauwkeurigheid betreft nog zoodanig gewijzigd te worden, dat bij dergelijk minutieus onderzoek grooter zekerheid wordt verkregen.

Goud-zilver. Eene merkbare liquatie is niet met zekerheid geconstateerd. Levol¹⁾ reeds onderzocht met dit doel in ijzeren kogelvorm gegoten materiaal van de gehalten:

1° 645.1, 2° 480, 3° 312.5 en 4° 83.4 duiz. goud.

Van verschillende gedeelten der vaste legering analyses makende, vond hij de volgende grootste verschillen:

1° Midden	645.25.	Enkele plaatsen aan de buitenzijde	$\left\{ \begin{array}{l} 645.0 \\ .2^5 \\ .0 \\ .2^5 \\ 480.2^5 \\ .7^5 \\ .5 \\ .2^5 \end{array} \right.$
2° „	480.0	„ „ „ „ „	
3° „	312.25	„ „ „ „ „	
4°	Overal geheel gelijk.		

De gevonden verschillen, in verband met de onzekerheid der gehaltebepaling, laten geen behoorlijke conclusie toe.

Tot afwezigheid van liquatie van grooter omvang dan de goudproef toelaat waar te nemen, besloot later Roberts Austen²⁾ bij de goud-zilverlegering van 984.7 duiz., waarvan in een kubusvormige ijzeren vorm een hoeveelheid van 45 KG. gegoten werd. Dat daarbij het gehalte-onderzoek verricht werd op een verticale schijf uit het midden gesneden, maar eerst nadat deze door walsen dun uitgeplet was, heeft de kans op opsporing van eventueele ongelijkslachtingheid onnoodig verkleind. Nu viel de grootste afwijking onder 0.1 duiz. van het gehalte.

Het blijft echter nog steeds wenschelijk, evenals bij de goud-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 39, 163, (1853).

²⁾ Introduction to the study of metallurgy, p. 82.

koperlegeringen, inderdaad op afdoende wijze uit te maken in hoeverre of werkelijk de homogeniteit van deze legeringen gaat. Niettegenstaande de verschillende onderzoeken is dit nog niet met juistheid uitgemaakt. Ook hier dient verdere verbetering in

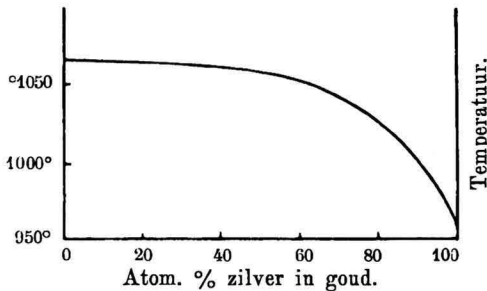


Fig. 17.

de standvastigheid der uitkomsten van de goudcupellatie vooraf te gaan.

In ieder geval blijkt het wel dat, als ook nog eenige liquatie gevonden wordt, zij uiterst gering zal zijn. Dit is in overeenstemming met de stolfiguur. De eerste bepaling daarvan is verricht door

Gautier ¹⁾ die een rechte lijn, verbindende de beide smeltpunten als stollingskromme vond. Deze waarnemingen blijken niet geheel juist te zijn geweest. Nieuwe bepalingen zijn weder aan Roberts Austen en Rose ²⁾ te danken, wier grafische voorstelling in bovenstaande Fig. 17 is overgenomen. Daar ook deze gedaante wijst op het in hoofdzaak voorkomen van isomorf kristalliseerende mengsels der beide metalen, en daar de smeltpunten der afzonderlijke metalen niet zoo heel veel verschillen, is een liquatie, die maximaal toch nog slechts een klein bedrag bereikt, geheel verklaarbaar.

Onderzoekingen omtrent de liquatie dezer goud-zilver- en eveneens die der goud-koperlegeringen hadden voor de Engelsche munt om een eigenaardige reden hare nuttige zijde. Er is daar toch voorgeschreven dat de officieele goudgehalte-bepalingen, die overal elders rationeel worden betrokken op zuiver goud, moeten worden verricht in vergelijking met standaardmonsters van het bekende engelsche goudgehalte $916\frac{2}{3}$ duiz.; een voorschrift, dat eeuwen reeds bestaat (iets dergelijks als bij het zilver, gelijk boven reeds vermeld) en dat niet is kunnen worden afgeschaft, al worden daarnaast in de praktijk, de analyses toch ook op zuiver goud betrokken. Dat noodzakelijke standaardmetaal diende nu natuurlijk volmaakt homogeen en van het vastgestelde gehalte te zijn. Daartoe zijn vele pogingen aangewend die in absoluten zin echter hun doel niet konden bereiken, zoodat werd getracht de omstandigheden te vinden, waarbij zoo goed mogelijk het gewenschte was te verkrijgen. Voor goud is men ten slotte tot het besluit gekomen dat uit liquatie-oogpunt de legering met zilver nog boven die met koper de

¹⁾ Bull. Soc. d'Encour. Octobre 1896.

²⁾ Proc. Roy. Soc. 71, 161, (1903).

voorkeur verdient. Met grooter zekerheid zou men zich op dit terrein bewegen als beter opgezet systematisch liquatie-onderzoek dezer legeringen werd ter hand genomen.

Zilver-lood. Deze legeringen zijn uit het oogpunt der liquatie weer zeer belangrijk, omdat deze combinatie in de metallurgie zoo uiterst veelvuldig voorkomt. Men bedenke daartoe dat verreweg de grootste hoeveelheid van het zilver, hetwelk uit de ertsen wordt verkregen het stadium doormaakt, dat het met lood, in groote overmaat, is geallieerd. Wanneer men nu bij dit tusschenprodukt, het „werklood”, alleen maar de ruwe kennis van het zilveragehalte noodig had, zooals inderdaad voldoende is voor een groot deel der technische manipulaties, dan behoefde men zich om ongelijkslachtingheid niet te bekommeren. Maar geheel anders wordt dit wanneer zooals in

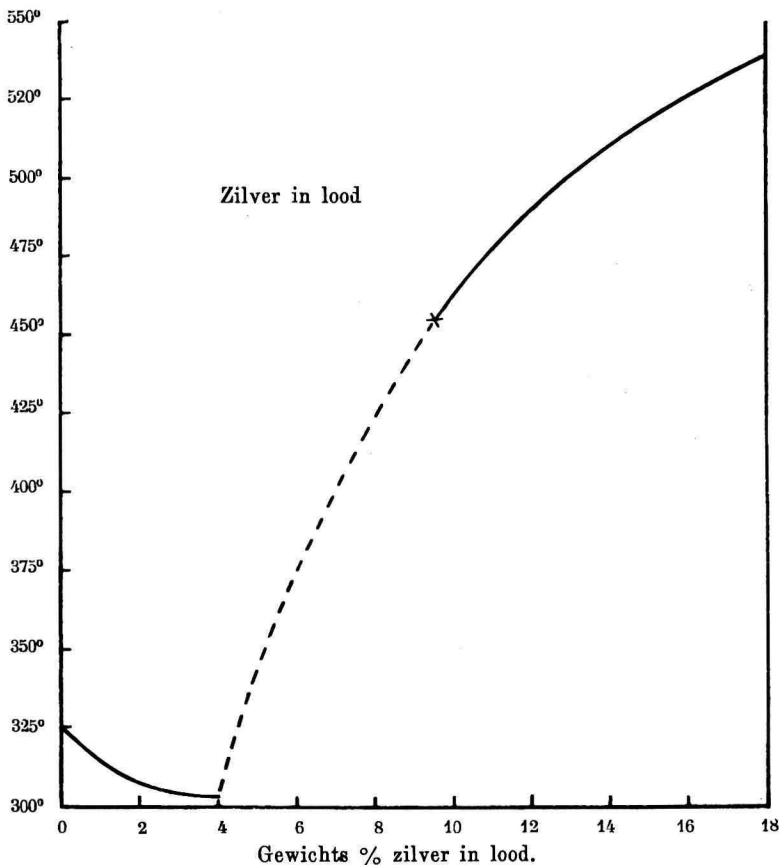


Fig. 17a.

toenemende mate het geval is, het werklood niet ter plaatse waar het bereid is, voor verdere verwerking op zilver wordt gebezigd. Dientengevolge is dit materiaal op niet geringe schaal een handelsprodukt

geworden, waarvoor nauwkeurige analyses van veel waarde zijn ¹⁾. Het is dan ook niet vreemd dat er speciaal over liquatie van zilverhoudend lood een zeer groot aantal onderzoekingen zijn gepubliceerd. Dat daarbij behalve de twee genoemde nog in geringere mate andere metalen voorkomen behoeft niet te verhinderen, en dit is hier inderdaad tenminste gedeeltelijk zoo, dat men de vraag welke liquatie er kwalitatief zal optreden reeds zonder proefnemingen kan afleiden uit de kennis van de stolfiguur zilver-lood.

Nu doet zich hier het voor onze bespreking minder aangename geval voor, dat van deze stolfiguur, die voor een groot deel bekend is uit de onderzoekingen van Heycock en Neville ²⁾ ongelukkigwijze het deel liggende in de onmiddellijke nabijheid van het eutektikum slechts onvoldoende is kunnen worden onderzocht. Weliswaar heeft men (ook H. en N. hebben dat gedaan) het onbekende stuk hunner zilver-kromme dat juist door snijding met de loodkromme de plaats van het eutektikum moet aanwijzen, voorloopig ingevuld, maar vast staat dit nog niet. Ik heb in Fig. 17a, hierbij gevoegd, dat gedeelte der stollingskrommen overgenomen dat goed bepaald is. Op de plaats van het hiaat missen de bepalingen, met de opmerkelijke verklaring van H. en N. dat daar geen stolpunt kon worden gevonden [er werd niets van een stolling bemerkt, vóórdat later de eutekt. temperatuur (303°) bereikt was]. Dit wijst namelijk op een geval van onderkoeling, op het wegblijven van de kristallisatie van het zilver zoodra men in de buurt, rechts van het eut. punt komt. Dat zal vermoedelijk kunnen medehelpen tot het verklaren van enkele vragen bij de stolling van de legeringen die, wat hunne samenstelling betreft juist in dit gebied behooren. Het is nu echter nog niet gerechtvaardigd om uit Fig. 17a af te leiden dat het eut. punt bij 4% zilver zoude liggen. Het zal evengoed merkbaar hooger of lager gevonden kunnen worden.

Die twijfel maakt het echter onmogelijk om reeds op dit oogenblik te bepalen hoe liquatie zich moet vertoonen, wanneer tenminste de gehalten niet buiten dit onbekende gebied liggen. Zeker is het dat bij gehalten van zilverhoudende loodbaren hooger dan het eutektikum de buitenzijden voorzoover die, door aanraking met ijzeren gietvormen het eerst gestold zijn, zilverarmer zullen zijn dan het centrum en

¹⁾ Ook in de gewone analytische praktijk komt het zeer dikwijls voor (onderzoek van zilverertsen, lavuur, enz.) dat men te bepalen zilver verzamelt in een overmaat lood. Wanneer daarbij nu voor het afdrijven van dien regulus een deel daarvan wordt genomen, zooals wel gebeurt, dan is het op grond van liquatieverschijnselen niet onverschillig op welke wijze men zulk een deel neemt.

²⁾ Trans. Roy. Soc. 189, 25. (1897).

de plaatsen die langer vloeibaar blijven. Het omgekeerde geldt voor lood met zeer weinig zilver. Daartusschen kan dan ook in de stolling een afwijkend beloop optreden wanneer er, zooals denkbaar schijnt, sprake is van onderkoeling aan de zijde van het zilver.

Nu zijn er vele waarnemingen over liquatie van zilverhoudend lood en uit een enkele blijkt ook reeds dat er onbekende factoren in het spel zijn, die in de praktijk verschillende uitkomsten kunnen veroorzaken.

Voor de hoogere gehalten zijn wij voornamelijk beperkt tot onderzoekingen van Levol.¹⁾ Deze zijn verricht door gieten en afkoelen van verschillend samengestelde mengsels in een ijzeren kogel, op de wijze als reeds bij zilver-koperleggingen is ter sprake gekomen. De uitkomsten vereenig ik in de volgende tabel, waarin niet alle bepalingen zijn opgenomen maar wel degene die het gehalte van het centrum en de buitenzijde van het metaal verschaffen. Deze waarden hebben slechts beteekenis bij onderlinge vergelijking, niet absoluut. Ook ware het gewenscht geweest dat in 't bijzonder de proeven op de buitenzijde talrijker waren genomen, om minder vrij spel te laten aan toevallige ongelijkmatigheden. Voor ons doel zijn zij echter reeds zeer voldoende.

Zilver- gehalte der smelt in duizendsten	Gehalte buitenzijde		Gemiddelde van 4 proeven buitenzijde <i>a</i>	Midden <i>b</i>	<i>b</i> — <i>a</i>
	Boven	Onder			
914.0	921.5	908.0	913.0	915.2 ⁵	2.2 ⁵
863.0	856.5	856.5	854.1	866.0	11.9
840.5	835.5	841.0	838.1	859.0	20.9
676.5	672.5	670.5	676.1	720.0	43.9
516.6	512.5	513.5	514.5	577.5	63.0
347.5	340.5	340.0	345.3	349.0	3.7
262.0	255.5	268.0	259.2	267.0	7.8
206.0	202.0	201.5	203.3	207.0	3.7
67.2 ⁵	63.2 ⁵	66.5	66.0	73.5	7.5
46.0	46.0	46.0	45.0	46.5	1.5
9.7 ⁵	10.0	10.0	9.9 ⁵	9.7 ⁵	—0.2

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 39, 11, (1853).

Afgezien van enkele onregelmatigheden, in hun geheel zeer goede uitkomsten dus, geheel in overeenstemming met hetgeen wij kunnen verwachten. Het gehalte der buitenzijde is bij alle proeven (behalve de laatste zijn alle rijker aan zilver dan het eutektikum) voortdurend iets geringer dan dat der smelt; bij de laatste proef waarbij wij stellig aan de andere zijde van het eutektikum zijn, is het omgekeerde het geval. Ook is alleen bij de laatste de waarde $b-a$ negatief, bij alle overige positief. Zeer duidelijk is verder de eerste toeneming van de liquatie bij vrij gelijke omstandigheden der proeven, van af zeer hoog zilver in de richting van grooter loodrijkdom en eene daling daarna weder, totdat zij bij het eutektikum door 0 heengaat.¹⁾

Zooals reeds werd gezegd zijn onderzoekingen over metaalverdeling in zilver-loodlegeeringen van laag zilveragehalte (werklood) zeer talrijk. Het zou te ver voeren ze alle²⁾ aan te halen. Dit is ook onnoodig omdat de hier genoemde onderling geheel overeenstemmen wat betreft de wijze waarop het zilveragehalte in ééne richting toegenomen, in de andere afgenomen is. En tevens voldoen zij weder geheel aan de eischen welke uit de stolfiguur werden afgeleid. Slechts de proeven van Rath mogen als voorbeeld vermelding vinden. Deze goot lood met een gemiddeld zilveragehalte van $\pm 0.5\%$ in een van boven open ijzeren vorm. De metaalblokken werden na bekoeling vertikaal over de breedte op 4 plaatsen, even ver van elkaar gelegen, doorgezaagd. Daarna werd op elk snijvlak systematisch een groot aantal proeven verricht, wier uitkomsten opgenomen zijn in de afbeeldingen der snijvlakken in Fig. 18, 19, 20 en 21. De bovenste cijfers stellen het zilveragehalte voor in ounces (31.1 gram) per ton; de onderste cijfers geven de hoeveelheden goud, tevens aanwezig, aan, die hier buiten beschou-

¹⁾ Levol beschrijft nog een proefneming, die als een voorbeeld eener sterk uitgesproken „zwaartekrachtliquatie” kan dienen. Hij hield eenigen tijd in een U-buis een legering van lood met 6.5% zilver gesmolten. Na zeer langzame stolling analyseerde hij de legering op verschillende hoogte. Daar nu bij dit gehalte eerst zilver en daarna eutektikum moet kristalliseeren en het eerste soortelijk lichter is dan de smelt, zal het trachten naar de bovenlagen te stijgen. Er werd gevonden, in overeenstemming hiermede, als samenstelling boven in het eene been 10.2 en 7.8%, in het andere 6.9 en 6.3%, terwijl het beneden in de U-buis was gedaald tot 2.6%.

²⁾ Hofmann. Metallurgy of Lead 244 (1893).

Piquet. Zie Roswag. Désargementation du plomb. 127 (1884).

Kempf en Nenninger. Eng. and Min. Journal 34, 6 (1882).

Torrey en Eaton. Eng. and Min. Journal 42, 453 (1886).

Raht. Mineral Industry, 3, 414 (1894).

Neumann. Chem. Zeit. 21, 1024 (1897), geeft een overzicht.

Asbeck. Chem. Zeit. 29, 78 (1905).

wing blijven, hoewel zij geheel analoge uitkomsten geven als het zilver.

Daar het zilveragehalte niet weinig geringer is dan dat van het eutektikum moet op de koudere plaatsen eerst lood kristalliseeren en daar ter plaatse door aanvoer van meer zilverhoudende

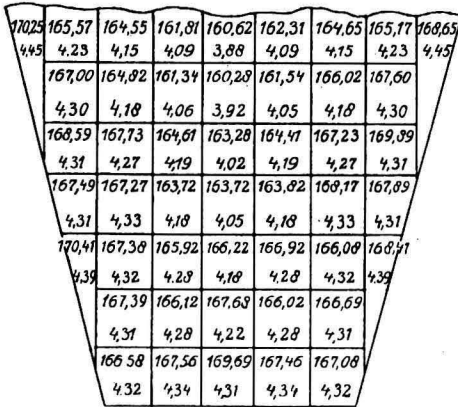


Fig. 18.

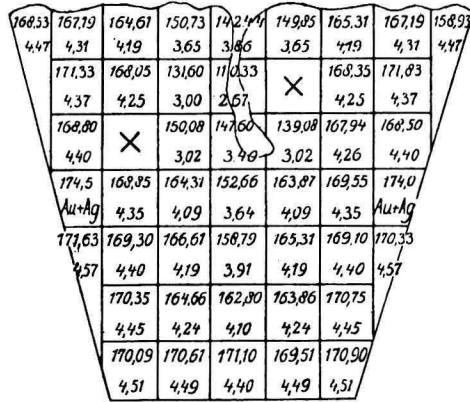


Fig. 19.

smelt het zilveragehalte boven het normale stijgen. Lager wordt het daarentegen op de plaatsen die het langst vloeibaar zijn gebleven; het sterkst zal het dus verminderd zijn in de nabijheid van het in Fig. 19 ook zeer duidelijke zuig gat.

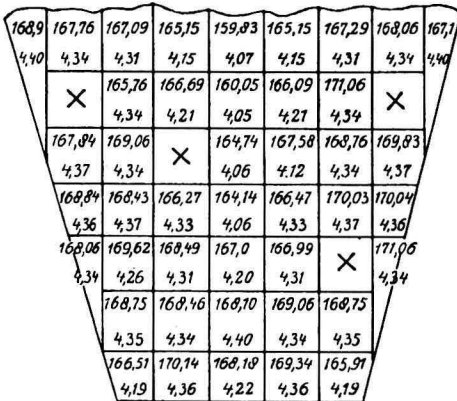


Fig. 20.

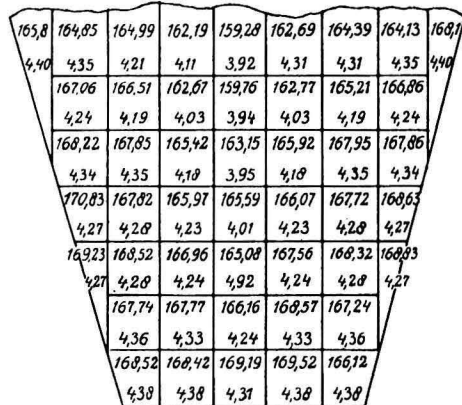


Fig. 21.

Deze proeven laten, wat de uitkomsten betreft, niets te wenschen over.

In tegenstelling nu met de zeer gevarieerde waarnemingen van zoo talrijke onderzoekers, welke zich geheel aansluiten aan de nu bekende oorzaken voor de eigenaardige verdeling van zilver in

lood, staat eenigszins als uitzondering, eene mededeeling van Rosenlecher ¹⁾, die echter bij nadere beschouwing veel van haar waarde verliest. R. onderzocht nl. drie blokken werklood van Mexikaanschen oorsprong en vond gedeeltelijk een duidelijk grooter zilveragehalte aan de oppervlakte, vooral in het midden, dan beneden en aan de zijden.

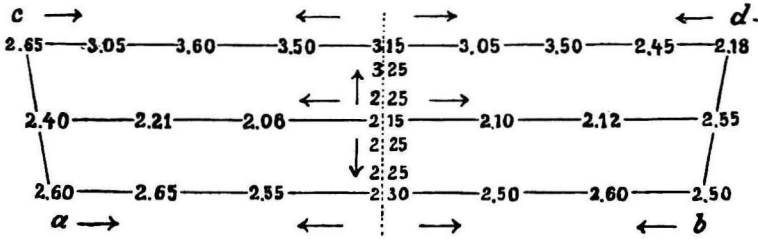


Fig. 22.

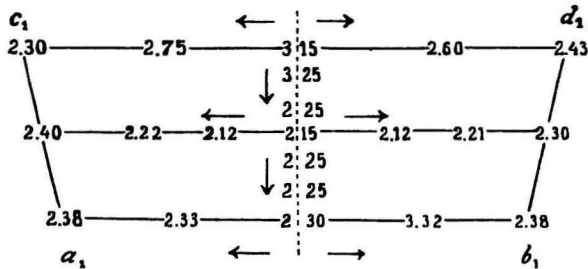


Fig. 23.

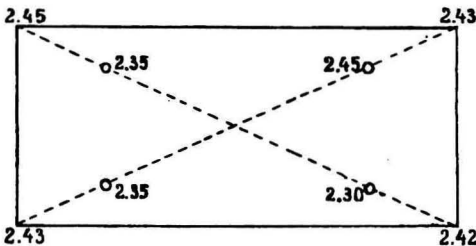


Fig. 24.

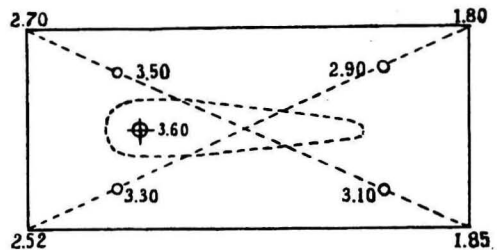


Fig. 25.

Fig. 22 geeft een vertikale doorsnede in de lengterichting, Fig. 23 in de breedterichting, terwijl Fig. 24 en 25 grond- en bovenvlak van baar I voorstellen. De ingeplaatste cijfers geven het zilveragehalte aan, vermoedelijk in procenten; dit wordt echter niet aangegeven. Van baar II stellen Fig. 26 en 27 de beide vertikale doorsneden voor, gelijk Fig. 28 en 29 van baar III. Deze cijfers schijnen inderdaad af te wijken van hetgeen te verwachten was. Maar waar dit onderzoek het eenige van dien aard is, acht ik het niet

¹⁾ Berg- und Hüttenm. Zeitung. 53, 331 (1894).

onnut op verschillende leemten te wijzen. Vooreerst is de regelmaat van baar I minder groot in II, waar ook de onderlinge verschillen kleiner zijn en het gehalte boven slechts zeer weinig hoger is dan onder. Bij baar III is dit alles nog weer sterker. Maar daarenboven

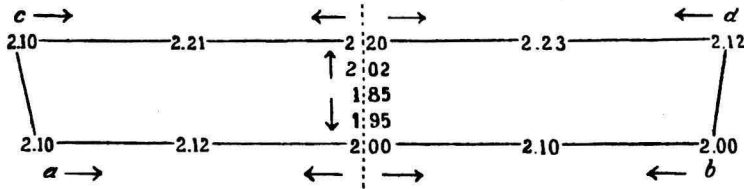


Fig. 26.

zij opgemerkt dat van den oorsprong van deze baren niets bekend is, en dus ook niet hoe de gieting en de afkoeling hebben plaats gehad. Dan wijs ik er op dat deze schijnbaar abnormale uitkomsten weder geheel regel-

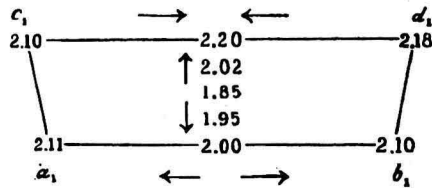


Fig. 27.

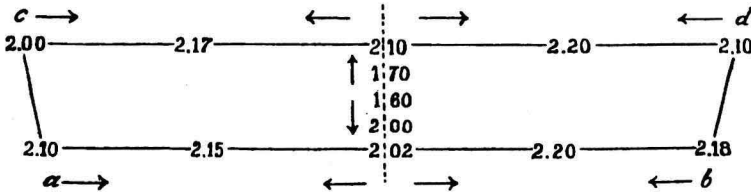


Fig. 28.

matig worden, wanneer men mocht aannemen dat de blokken bij hooge temperatuur (b.v. in warme gietvormen) zijn gestold, zoodat de stolling zeer langzaam heeft plaats gehad. Want dan is er gelegenheid geweest voor

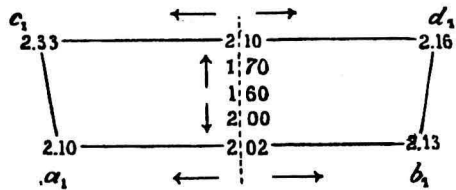


Fig. 29.

eene ontmenging in de richting van de zwaartekracht, die resultaten moet opleveren zooals zij hier worden aangegeven. Evenzeer zou dit zoo zijn ingeval zeer plotselinge sterke afkoeling aan de bovenzijde had plaats gehad, b.v. door opsprekelen van water. Waar derhalve verschillende zoo voorname bijzonderheden omtrent dit materiaal geheel onbekend zijn, is er geen enkele reden om in deze cijfers een tegenspraak te zien met wat theoretisch en praktisch in alle andere gevallen is aan 't licht gebracht. Temeer

klemt dit nog, daar de mogelijkheid bestaat dat het gehalte van deze baren aan de andere zijde van het eutektikum ligt, wat niet goed is te beoordeelen, omdat de plaats van dit laatste nog onzeker is. En bovendien zal eindelijk aanwezigheid van andere verontreinigende stoffen in meer dan zeer geringe hoeveelheid eventueel een afwijking kunnen verklaren.

Het is gewenscht dat aan de bepaling van het eutektische punt zilver-lood een nieuw onderzoek wordt gewijd, en dat vooral, aan de liquatie-verschijnselen *bij zuivere metaalmengsels* in de buurt van dat punt de noodige aandacht wordt geschonken.

Zilver-bismuth. Gowland en Koga¹⁾ werden door de opvallende brosheid, welke het zilver dat van een deel der Japansche bergwerken afkomstig was en die aan bijmenging van bismuth werd toegeschreven, tot een onderzoek geleid naar de verdeling van dit laatste metaal in zijne alliages met zilver. Slechts ééne legering, van 984.37 duiz. zilver en 14.80 duiz. bismuth werd gebezigd. Onder kool gesmolten en homogeen gemaakt, werd de legering in een van boven open ijzeren vorm gegoten. Aan het gietstuk (\pm 32 KG.), dat het langst boven en in het midden vloeibaar gebleven was, werden twee dunne platen, *ABCF* en *EDB* (fig. 30) ontnomen en deze op talrijke plaatsen geanalyseerd, waarvan de uitkomsten in bijgaande Fig. 31 en 32 zijn opgenomen. Bovendien werden de verschillende hoekpunten van de baar afzonderlijk onderzocht.

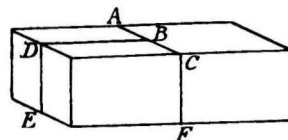


Fig. 30.

A	B			C
4.6	7.3	6.3	4.6	
	6.5	6.3	6.3	
		6.6		
5.3	6.0	6.5	7.0	6.5
		6.6		4.9
	6.1	5.9	6.1	
5.3	4.9		5.3	F

Fig. 31.

D	B = $\left. \begin{matrix} 8.5 \\ 9.5 \\ 7.1 \end{matrix} \right\}$		
5.0	7.8	7.8	8.3
5.5	7.1	6.9	6.4
5.3	6.5	6.6	6.8
5.3	5.8	5.8	6.3
5.3	5.5	4.9	5.0

Fig. 32.

Gehalte der hoeken:
4.9; 4.7; 4.9; 5.1 (boven)
5.1; 4.6; 4.3; 5.1 (onder)

Bij de gehaltcijfers in fig. 31 en 32 zijn de beide eerste cijfers 98 weggelaten.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 51. 410 (1887).

Het blijkt dat op de plaatsen van eerste stolling (grenzende aan de ijzeren vormwanden) het zilveragehalte het laagst, naar het midden en vooral naar de bovenzijde dit gehalte hooger werd gevonden. Het is jammer dat de stolfiguur van zilver-bismuth nog maar voor een gedeelte, en wel aan den zilverkant, bekend is ¹⁾, waaruit blijkt dat bijvoeging van bismuth een verlaging van het zilvertvriespunt veroorzaakt, die wat haar waarde betreft een sterke aanwijzing geeft dat bij verder onderzoek deze stolfiguur er eene zal zijn met twee takken samenkomende in een eutektikum. In ieder geval loopt het bekende stuk der smeltlijn van zilver met bismuthbijvoeging onder sterke daling ver voorbij het hier op liquatie onderzochte gehalte. Zij moet ten slotte een eutektisch punt bereiken van zilver en bismuth of van zilver en eene verbinding. De daaruit af te leiden loop der liquatie blijft van dezelfde natuur; de eerste stolling geeft zilver (of wellicht, maar niet waarschijnlijk, een vaste oplossing met zeer weinig Bi) en bij vastwording van de daarbuiten gelegen smelt zal een vloeistof toestroomen waarin relatief meer Bi voorkomt. Dit stemt met de resultaten van Gowland en Koga overeen.

Het verdient opmerking dat hieruit tevens zal volgen dat de stolling van een tweede komponent uit de smelt, hetzij eutektikum, hetzij een verbinding, onder contractie geschiedt. Juist zou anders bij combinaties waarbij bismuth optreedt, een tegengestelde werking kunnen worden verwacht bij zekere concentraties van het laatste metaal, dat voor zich onder uitzetting stolt.

Over legeringen van goud met een aantal andere metalen, inzonderheid van de platinagroep, zijn door E. Matthey een aantal waarnemingen gedaan, om nadere kennis te verzamelen van de wijze waarop verdeling der componenten in de vaste legeringen voorkomt. Zijne onderzoekingen ²⁾ zijn direct ontleend aan wenschen die zich in de praktijk der goudscheiding voordeden. Zoo is een belangrijke vraag, die naar de deugdelijke wijze van analyse van platinahoudende goudbaren, welke veelvuldig voorkomen doordat bij de gewoonlijk nog toegepaste fineering van goud met zwavelzuur, na samensmelting met zilver, het platina grootendeels bij het goud blijft. Wanneer, zooals gebruikelijk, het gehalte-onderzoek op *Pt*-houdende goudbaren geschiedt door de hoekpunten te analyseeren, kan men tot vreemde resultaten komen. Zoo werd gevonden bij 6 baren (wegende 14—22 KG. elk), nadat eerst het *Au* en *Pt*-gehalte van kapsels der

¹⁾ Heycock en Neville, Phil. Trans. 189 (1897).

²⁾ Proc. Roy. Soc. 47 180 (1890).

buitenzijde (*a* en *b*) was bepaald en daarna het *Au*-gehalte in de geheele baar (*c*) (in duizendsten):

<i>Pt</i> -gehalte	<i>Au</i> -gehalte	<i>Au</i> -gehalte	
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>b</i> — <i>c</i>
111	825	812	13
120	660	630	30
120	800	780	20
45	850	845	5
86	842	830	12
110	830	821	9

Het oorspronkelijk genomen proefmetaal had dus zeer merkbaar verkeerde waarden gegeven (opgemerkt zij dat nog andere bestanddeelen, zooals zilver voorkwamen).

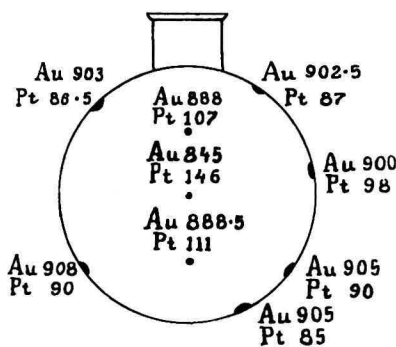


Fig. 33.

smelten in een ronden vorm (7.5 cM. diameter), doorzagen van de legering in twee gelijke helften, en analyse van een aantal gedeelten van het snijvlak. Drie verschillende *Au-Pt*-legeringen werden onderzocht, met resp. 100, 700 en 900 duizendsten platina. De eerste legering werd na de eerste proef omgesmolten, en daarna nog tweemaal onder telkens sterkere verhitting. De resultaten der analyses zijn aangegeven in de figuren 33, 34, 35 en 36:

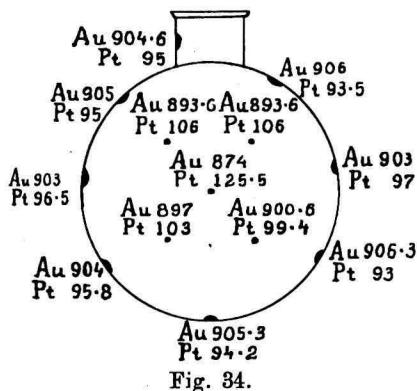


Fig. 34.

¹⁾ Phil. Trans. A 183 629 (1893).

die der legeringen met 750 en 900 d. platina in de figuren 37 en 38. Bij platinagehalten van 100 en 900 duiz. is het centrum duidelijk armer aan goud dan de buitenzijde; vooral is dit zeer sterk bij de eerste legering. Bij die met 0.750 platina is daarentegen weinig van liquatie te merken.

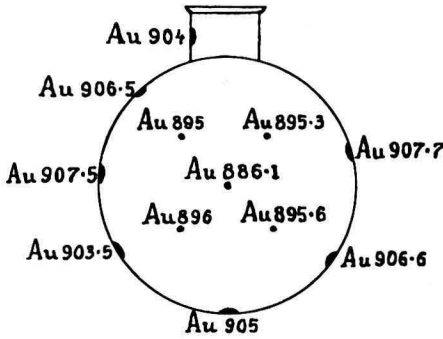


Fig. 35.

ter kan men het wagen eenige voorspelling omtrent de laatste op grond dezer liquatie-proeven te doen. Daar de liquatie bij 0.100 platina zeer belangrijk is, is niet aan te nemen een ononderbroken reeks mengkristallen tusschen goud en platina. Evenmin ligt de legering met 0.100 *Pt* dicht bij een eutektikum, of bij de samenstelling eener verbinding. Daarentegen kan de samenstelling 0.900 *Pt* wel in de nabijheid van een eutektikum liggen, terwijl een verhouding 0.750 *Pt* tegen 250 *Au* er eene is die,

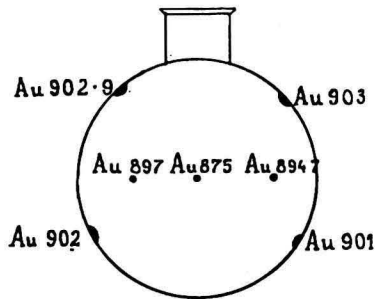


Fig. 36.

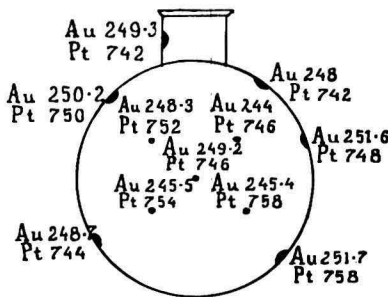


Fig. 37.

wanneer men voldoende op deze proeven vertrouwen mag, niet ver òf van een eutektikum (en wel van *Pt* met eene verbinding) òf van eene verbinding zal liggen. Men zal derhalve recht hebben te denken aan het bestaan van eene verbinding tusschen *Au* en *Pt*, en dus een maximum in de smeltlijn in dat deel der stolfiguur dat dichter bij de zijde van het platina dan bij die van het goud ligt. Het ware te wenschen dat dit experimenteel werd onderzocht.

In dezelfde verhandeling deelt Matthey verder nog analoge onderzoekingen mede omtrent binaire legeringen van goud

en andere platina-metalen, van welke evenmin iets bekend is omtrent de stoltemperaturen, zoodat de liquatie niet daarmee in verband kan worden gebracht. Ik deel de uitkomsten kort mede:

Goud-palladium. 900 *Au* en 100 *Pd*. Gewicht circa 5 KG. Na de eerste gieting nog herhaald met verhitting tot hooger temperatuur vóór het gieten (Fig. 39):

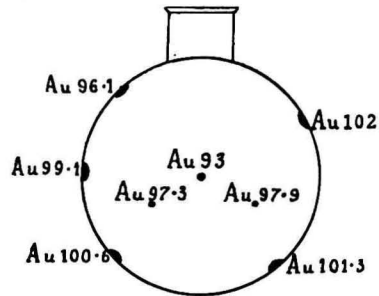


Fig. 38.

Platina-palladium. 850 *Pd* en 150 *Pt*. Gewicht circa 4 KG. (Fig. 40.)

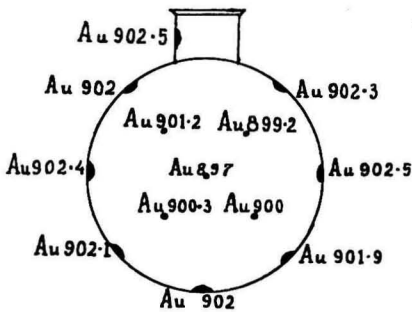


Fig. 39.

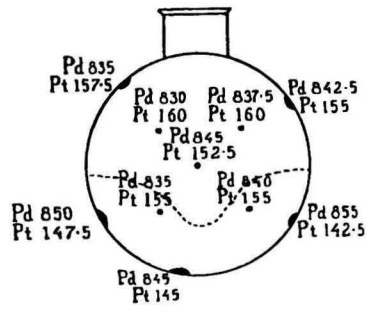


Fig. 40.

In de figuur is een scheiding getrokken tusschen proeven uit het bovenste en uit het benedenste gedeelte van de legering, om te doen uitkomen dat hier in het spel gekomen is wat boven „zwaartekrachten-liquatie” werd geheeten.

Idem. 150 *Pd* en 850 *Pt*. Gewicht circa 5 KG. (Fig. 41.)

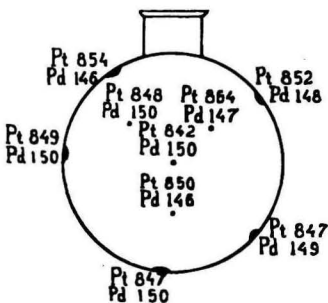


Fig. 41.

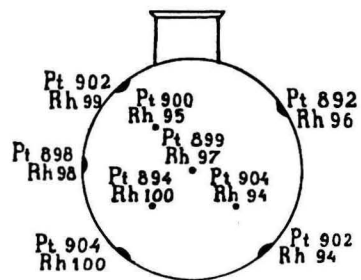


Fig. 42.

Platina-Rhodium 900 *Pt* en 100 *Rh*. Gewicht circa $1\frac{1}{2}$ KG. (Fig. 42.)

Het is wel te betreuren dat uit deze resultaten niet meer met zekerheid omtrent de liquatie dezer legeringen is af te leiden; zij hadden daartoe met grooter volledigheid moeten zijn verricht, bij een grooter aantal proeven en eene gewijzigde afkoelingsmethode. Dit treft te meer omdat slechts bij uitzondering proefnemingen van dezen aard met zulk materiaal op zoo groote schaal kunnen worden uitgevoerd.

Goud-Aluminium. Deze legeringen zijn van de vorige in zooverre onderscheiden dat hier de volledige stolfiguur wel bekend is. De proeven van Matthey waren de volgende:

I. 100 *Au* en 900 *Al*. Gewicht circa 1 KG. Samenstelling in at. $\%$ ± 1.5 *Au*, 98.5 *Al*. (Fig. 43).

II. 900 *Au* en 100 *Al*. Gewicht circa $4\frac{1}{2}$ KG. Samenstelling in at. $\%$ ± 55 *Au*, 45 *Al*. (Fig. 44).

III. 786 *Au* en 214 *Al*. Gewicht(?) Samenstelling ongeveer als de verbinding *Au Al*₂ (Fig. 45).

Nadat elk der gegoten en bekoelde bollen vertikaal was doorgezaagd werden de zijvlakken beschreven als volgt: bij I wit, smeedbaar, benedengedeelte purpergespikkeld.

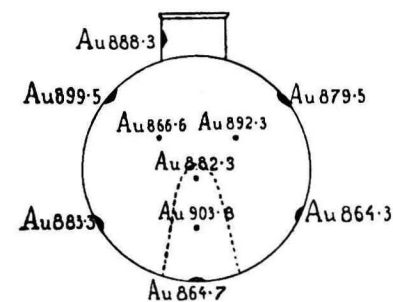


Fig. 44.

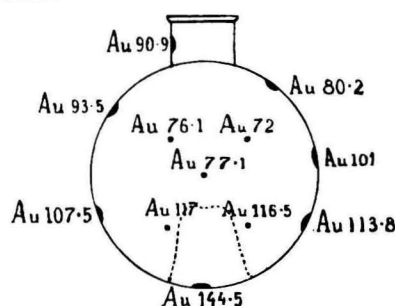


Fig. 43.

II. Wit, bros, de geheele massa purper-gevekt; van de onderzijde tot aan het midden omhoog een pyramide-vormige massa van witte kristallisatie met een van 't overige afwijkend uiterlijk.

III. Geheel purper-kleurig en bros.

Trachten wij de liquatie-uitkomsten nog in verbinding te brengen met de stolfiguur gegeven door Heycock en Neville ¹⁾. Uit deze laatste (Fig. 46) volgt voor geval I (1.5 at. $\%$ *Au*) dat de stolling bij 675° begon onder afscheiding van purper-gekleurd

¹⁾ Phil. Trans. 194 201 (1900).

$Au Al_2$ tot aan 647° , waar eutektikum met Al optrad. Daar de stolling betrekkelijk langzaam plaats vond, heeft de zware verbinding gelegenheid gehad zich naar beneden te concentreeren. In een uiterst gunstig geval zou boven slechts legering van de samenstelling van genoemd eutektikum overblijven. Dit laatste bevat $75 \frac{0}{100} Au$ en $925 \frac{0}{100} Al$. Inderdaad zijn in het centrum en een weinig daarboven goudgehalten van 72, 76 en $77 \frac{0}{100}$ gevonden.

Voor II, legering van 55 at. $\frac{0}{100} Au$ en 45 Al , zal tusschen 650° en 700° afscheiding van $Au Al_2$ beginnen op den linkertak HG van de kurve dier verbinding. Daarvan zal zich slechts weinig afscheiden, vervolgens een witte verbinding, waarschijnlijk $Au Al$ gevormd worden, tot eindelijk het eutektikum hiervan met de verbinding $Au_2 Al$ wordt bereikt. In werkelijkheid zal de eerste (purperen) verbinding welhaast nimmer gelegenheid hebben, zooals de theorie ver-

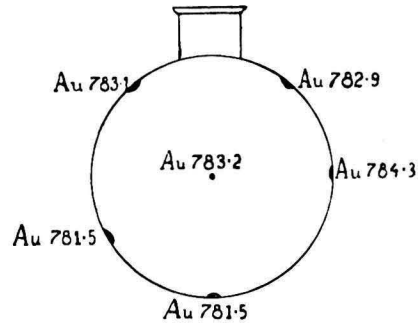


Fig. 45.

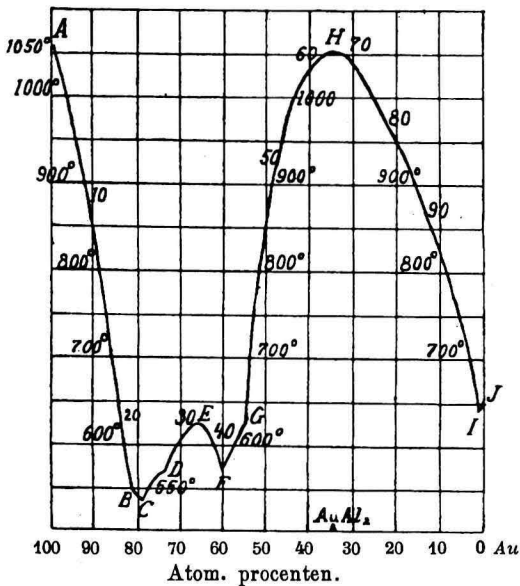


Fig. 46.

sijnlijkheid fraaie overeenstemming tusschen de stolfiguur en de liquatie-bepalingen verkregen worden.

III is een van de weinige gevallen waarin liquatie van eene legering is onderzocht, welke juist de samenstelling heeft van eene werkelijk bestaande verbinding der beide componenten. Theoretisch moet vol-

langt, zich totaal om te zetten, en dus nog aanwezig zijn, zooals ook hier 't geval was. Die onvolledigheid echter in de omzettingen, die behoorden te geschieden, veroorzaken licht verschillende onregelmatigheden; zoo ook hier. De witte kristal massa tusschen bodem en centrum is te beschouwen als de verbinding $Au_2 Al$ of haar eutektikum met $Au Al$. Wanneer deze proeven met grooter variatie in afkoelingsnelheid herhaald werden, dan zal naar alle waar-

ledige gelijkslachtingheid optreden. De proef bewees, dat hiermede de praktijk zeer goed in overeenstemming is, want de gehalte-verschillen zijn slechts zeer gering.

Goud en lood. Ongelijkslachtingheid van legeringen dezer twee metalen (evenals van de volgende) is een factor van eenige betekenis voor de bepaling van de handelswaarde van goud, afkomstig uit Zuid-Afrika. Tengevolge van de behandelingen waaraan dit goud bij het cyanide-proces onderworpen wordt, kan het af en toe niet onbelangrijke hoeveelheden lood (en zink) bevatten. Daardoor zijn meer dan eens zeer ongewenschte resultaten verkregen bij de analytische bepaling van gedeelten van goudbaren, waarvan Matthey ¹⁾ weder voorbeelden mededeelt.

Genoemde onderzoeker voerde daarom onderzoekingen uit aan synthetische legeringen, die dergelijke bijkomende metalen in afwisselende hoeveelheden bevatten, waarvan ik hier slechts diegene mededeel welke op de meer eenvoudige legeringen van twee metalen betrekking hebben. Hij gebruikte daarbij weder de methode, ook in andere proeven door hem gebezigd en bovenvermeld.

Van goud-lood zonder andere metalen is slechts ééne bepaling gedaan. Gewicht der legering 2 KG. Samenstelling 700 goud en 300 lood. Uitkomsten geeft Fig. 47.

Het centrum is duidelijk goudrijker dan de omtrek. De smeltfiguur is nog zeer onvolledig bekend. Slechts hebben Heycock en Neville ²⁾ bepaald dat bij toevoeging van goud aan lood (tot 4 at. $\%$ goud) het stólpunt van lood daalt. Er is geen twijfel of die daling gaat tot een eutektisch punt, dat nog iets verder naar den goudkant kan liggen. Maar dit is, hoe weinig ook, reeds voldoende om de gevonden liquatie met de stolfiguur te doen overeenstemmen. Bij de proef met een legering met 70 $\%$ goud moet zich hetzij goud, hetzij eene goudrijke vaste oplossing of eene verbinding het eerst afzetten; het betrekkelijk meer loodrijke eutektikum zal zich ten slotte naar den omtrek bewegen en daar het goudgehalte verlagen, in het midden verhoogen, onder dit eene voorbehoud dat bij afkoeling van de gesmolten legering

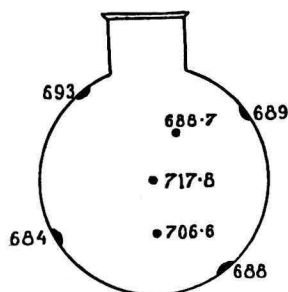


Fig. 47.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. **60** 21, (1897).

²⁾ Journ. Chem. Soc. **61** 909, (1892).

niet een gedeelte der stolfiguur wordt getroffen, dat in de richting naar het goud daalt. Uit de medegedeelde liquatie is omgekeerd af te leiden, dat dit niet het geval zal zijn geweest.

Goud en zink. Voor deze proeven zijn drieërlei legeringen gebruikt.

1^e 95 0/0 goud en 5 0/0 zink. Gewicht 3.4 KG. (Fig. 48.)

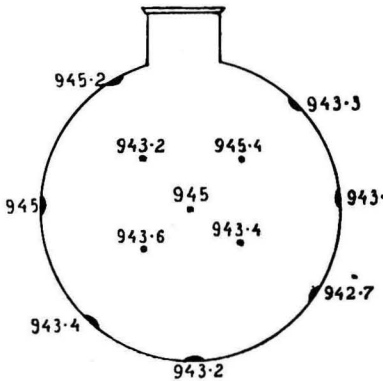


Fig. 48.

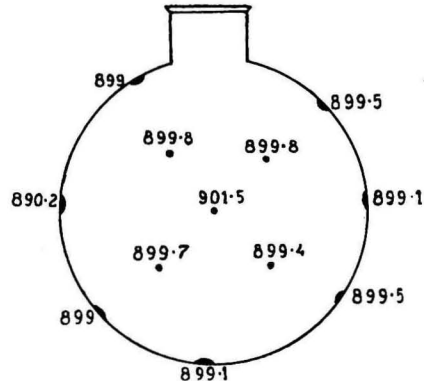


Fig. 49.

2^e 90 0/0 goud en 10 0/0 zink. Gewicht 4.2 KG. (Fig. 49.)

3^e 85 0/0 goud en 15 0/0 zink. Gewicht (?) (Fig. 50.)

Van de stolfiguur is evenals bij de vorige legering nog slechts weinig bekend. Tot 6 at. 0/0 goud in zink is zij onderzocht door Heycock en Neville ¹⁾ met het resultaat dat het stolpunt van zink door bijvoeging van goud stijgen gaat, zonder dat van eene daling in het eerste oogenblik iets te bemerken is geweest. Het gedeelte van de stollingskrommen, waarop het hier aankomt kent men niet. Evenwel,

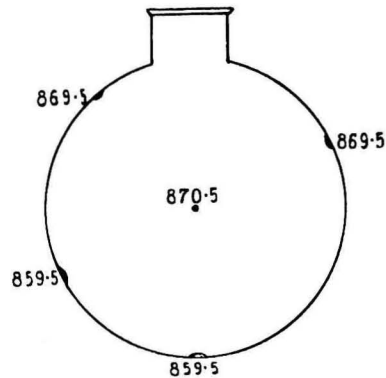


Fig. 50.

uit deze liquatie-bepalingen mag men nu weder het besluit trekken dat de punten beantwoordende aan de samenstelling 5, 10 en 15 0/0 zink niet liggen op gedeelte van de stollingskrommen, welke een dalend verloop in de richting van 100 0/0 goud hebben.

Deze liquatie-proeven aan goudlegeringen werden door Matthey

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 71 419, (1897).

uitgebreid over andere combinaties met de bijgemengde metalen zink en lood, waarbij scheidingen in twee lagen voorkwamen, welke niet tot dit onderwerp behooren.

Het voorafgaande moge worden beschouwd als eene poging om het verschijnsel der liquatie bij binaire legeringen door het aanbrengen van een verband met andere bijzonderheden dier alliages toe te lichten. Ten slotte vinde hier nog de opmerking een plaats dat dezelfde liquatie in hooge mate een praktische handelwijze beheerscht, die bij de legeringen veelvuldig te pas komt nl. het nemen van proefmetaal voor de analyse van grootere hoeveelheden. Daarin kunnen juist bij het optreden van liquatie zeer belangrijke fouten gemaakt worden, hetzij door onkunde, hetzij door de onmogelijkheid om onder bestaande omstandigheden aan de gevolgen van deze dan zoo hoogst ongewenschte eigenaardigheid te ontkomen. Ratioonee behandeling der vragen, die zich hierbij voordoen, is slechts mogelijk na studie der liquatie in elk dier gevallen.

Generale Contrôle van 's Rijks Munt.

Utrecht, Mei 1905.

(9 October 1905).