

Die fraktionierte Kristallisation der Ammondoppelnitrate des Lanthans und Praseodyms

Von

O. Smetana* und L. Hafner

Aus dem Laboratorium der Treibacher Chemische Werke AG., Treibach, Kärnten

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1963)

Reine Lösungen von La—Pr-Ammonnitrat wurden fraktioniert kristallisiert und der Trennfaktor bestimmt. Von den vier untersuchten Kristallisierverfahren gab die isotherme Verdunstung der ruhenden Lösung die weitaus beste Trennwirkung ($\beta \geq 6$). Bei den anderen Verfahren wurden folgende Trennfaktoren gefunden:

	bei gewaschenen	bei ungewaschenen Kristallen
Isotherme Kristallisation bei 25° und Rühren der Lösung	4,3	3,4
Schnelle Abkühlung von 115 bis 118° auf 20° und starkes Rühren	3,9	2,9
Abkühlen der heiß gesättigten Lösg. auf 0° ohne Rühren	4,5	

Bei höheren Kristallisationstemperaturen geht die Trennwirkung zurück.

Der Trennfaktor bleibt im Bereich von 0 bis mindestens 65 g Pr_2O_3 je 100 g $(\text{Pr} + \text{La})_2\text{O}_3$ konstant. Bei höheren Pr-Gehalten sinkt er ab.

Die Löslichkeit des reinen Salzes $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist bei 25° 21,5 Gew. % La_2O_3 , entspr. 64 Gew. % des wasserfreien Salzes. Beim reinen Praseodymsalz liegen die Werte bei 25 Gew. % Pr_2O_3 und 74 Gew. % des wasserfreien Salzes.

Die 25°-Isotherme des Systems $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{NH}_4\text{NO}_3$ — $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{NH}_4\text{NO}_3$ — H_2O wurde gezeichnet.

* Herrn Prof. Dr. Franz Halla zum 80. Geburtstag gewidmet.

Reine Lanthan- und Praseodymsalze werden seit langem mittels fraktionierter Kristallisation von Lösungen ihrer Ammondoppelnitrate gewonnen. Über die Wirksamkeit des Verfahrens ist jedoch nur wenig bekannt geworden^{1, 2}. Es erschien daher lohnend, die Kristallisation aus diesen Lösungen zu untersuchen.

Die größte Trennwirkung tritt ein, wenn während der ganzen Dauer der Kristallisation die feste und flüssige Phase an ihren Grenzflächen im Gleichgewicht stehen. Um diesem möglichst nahe zu kommen, ist auf folgendes zu achten:

1. Die Kristallisation soll langsam voranschreiten, damit der kinetische Austausch an der Grenzfläche genügend Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes hat.

2. Es soll nur ein kleiner Teil der gelösten Salze auskristallisiert werden. Aus solchen Lösungen fallen nämlich La und Pr gemeinsam als Mischkristalle aus, bei welchen das Mengenverhältnis La:Pr im Innern größer ist als an der Oberfläche, weil sich anfänglich mehr von dem bevorzugt kristallisierenden La ausscheidet als im späteren Verlauf der Kristallisation. Wegen der vernachlässigbar kleinen Diffusionsgeschwindigkeit gleichen sich die Konzentrationsunterschiede im Innern der Kristalle nicht aus; sie sind aber gering, wenn der Anteil der Kristalle klein ist. In diesem Falle kann man das La/Pr-Verhältnis in den Kristallen dem an ihrer Oberfläche vorhandenen, das für das Phasengleichgewicht bestimmend ist, gleichsetzen.

3. Das Gleichgewicht ist leichter zu erreichen und zu halten, wenn die Kristallisation nicht, wie üblich, durch Abkühlen heiß gesättigter Lösungen zustande kommt, sondern wenn sie isotherm geleitet wird.

4. Lösungen von Salzen Seltener Erden neigen stark zur Übersättigung, die oft nur schwer zu beseitigen ist. Vorteilhaft sollen in den Lösungen schon bei Beginn der Kristallisation Kristalle der auszufällenden Art anwesend sein, die als Impfkern wirken.

5. Gutes Durchrühren der Lösung während der Kristallisation begünstigt den Austausch in der Phasengrenzfläche.

Um nach diesen Richtlinien arbeiten zu können, wurde die folgende Versuchsanordnung gewählt:

Experimenteller Teil

Lanthanoxyd (> 99,99% La₂O₃) wurde in reiner HNO₃ gelöst, der Säureüberschuß durch Abdampfen verjagt, die berechnete Menge NH₄NO₃ zugegeben und mit Wasser bis zum gewünschten La-Gehalt verdünnt. In gleicher Weise wurde aus Praseodymoxyd (> 99,5% Pr₆O₁₁, Rest Nd₂O₃) eine Pr-Stammlösung bereitet. Der pH-Wert dieser Lösungen war 5. Durch Vermischen der Stammlösungen im gewünschten Verhältnis wurden die Ver-

¹ O. Smetana, Österr. Chemiker-Ztg. **60**, 44 (1959).

² R. J. Callow, J. Chem. Soc. [London] **1962**, 4353.

suchslösungen hergestellt, deren Seltenerdoxyd-inhalt je Versuch zwischen 40 und 280, meistens zwischen 45 und 60 g lag. Die Lösung wurde so weit eingedampft, bis sie bei 20° C Kristalle abzuscheiden begann. Sie wurde dann in ein ca. 300 ml* fassendes zylindrisches Glasgefäß gefüllt, das in einem Thermostaten auf der vorbestimmten Temp. gehalten wurde. Über Kieselgel getrocknete Luft trat mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 l/min durch ein bis zum Boden des Glasgefäßes führendes und in einer Glasfritte endigendes Glasrohr in die Flüssigkeit, die sie durchwirbelte und der sie langsam Wasser entzog. Nicht lange nach Beginn des Luftenleitens fielen Kristalle aus, die durch vorsichtige Zugabe von Wasser wieder bis auf einen geringen Rest gelöst wurden, der bei der nun erst einsetzenden eigentlichen Kristallisation als Bodenkörper die Übersättigung der Lösung verhindern sollte. In der Kristallphase befanden sich bei der überwiegenden Zahl der Versuche nicht mehr als $\frac{1}{8}$ der eingesetzten Seltenen Erden. Die Kristalle wurden durch Filtrieren und Abpressen von der Mutterlauge getrennt, gewogen und mit Wasser gewaschen, dessen Menge wegen der großen Löslichkeit der Kristalle knapp bemessen wurde. In der Mutterlauge, den gewaschenen und bei zahlreichen Versuchen auch in den ungewaschenen Kristallen wurde der Gehalt an (La + Pr)-Oxyd (im folgenden „Gesamtoxyd = GO“ genannt) gravimetrisch und der Pr-Gehalt durch Messung der Lichtschwächung im Zeisschen Spektrometer PMQ II bei 445 m μ bestimmt.

Zur Ermittlung des Phasengleichgewichtes muß das Pr—La-Verhältnis in der reinen, von Mutterlauge freien Kristallphase bekannt sein. Da die Kristalle nur mit wenig Wasser gewaschen werden dürfen, ist keine Gewähr dafür gegeben, daß die Mutterlauge vollständig ausgewaschen wurde. Aus der Analyse der ungewaschenen Kristalle und der Mutterlauge kann man aber den Pr-Gehalt b_1 der mutterlaugefreien Kristalle berechnen; er sollte, wenn die Kristalle gut ausgewaschen wurden, mit dem Pr-Gehalt b_4 der gewaschenen Kristalle übereinstimmen. Bei 16 Versuchen wurden auch die ungewaschenen Kristalle analysiert und b_1 berechnet; b_1 war im Durchschnitt um 5% höher als b_4 , das daher mit ausreichender Näherung gleich b_1 gesetzt werden darf.

Ergebnisse

Die wichtigsten Daten aus den Versuchen der isothermen Kristallisation sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Der Trennfaktor β ist definiert als

$$\beta = \frac{\bar{a}_1}{\bar{a}_2} : \frac{\bar{b}_1}{\bar{b}_2} \quad (1)$$

\bar{a}_1 = Konzentration des leichter kristallisierenden Anteils (hier La₂O₃) in der Kristallphase (in Molen je 100 g).

\bar{a}_2 = Konz. des La₂O₃ in der Mutterlauge.

\bar{b}_1 = Konz. des Pr₂O₃ in der Kristallphase.

\bar{b}_2 = Konz. des Pr₂O₃ in der Mutterlauge.

In Gl. (1) können die absoluten Konzentrationen durch die bequemer erhältlichen relativen, auf das GO bezogenen molaren Konzentrationen

* Bei manchen Versuchen wurde ein 800 ml-Erlenmeyer-Kolben verwendet.

Tabelle 1. Verfahren I: Isotherme Kristallisation. Lösung mit Luft durchgerührt

°C	Nr.	D_0	V	S	100 ·			β_a	β_b	
					b_2	b_3	b_4			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25	023				21	0,90		0,24		3,8
	25	223	1	4	1,55	0,51		0,32	3,1	4,9
	29	186	0,4	9	1,65	0,49		0,36	3,4	4,7
	23	216	1	22	2,0	0,59		0,43	3,5	4,7
	2	63	0,5	4	2,7	0,5			4,6	
	1	59	1,6	9	2,8	0,75			3,8	
	016	270	1	23	3,9			0,91		4,4
	3	43	0,6	3	4,9			0,8		6,5
	17	47	2,5	45	6,3			1,7		3,9
	8	43	2,6	13	7,6			1,8		4,4
	5	43	5,6	27	8,0			1,5		5,6
	10	43	1	3	11,7			4,3		2,9
	28	43	1,5	12	23,3	9,4		6,9	2,9	4,1
	11	57	1,7	5	28,1			8,3		4,3
	13	49	2,5	5	28,2			8,3		4,4
	27	47	2,3	11	46,1	19,9		17,1	3,4	4,2
	16	54	0,8	11	48,0			18,3		4,1
	221	97	0,25	3	51,1	23,4		20,3	3,4	4,1
	222	93	1,7	3	52,0	24,5		21,2	3,4	4,0
	224	87	0,6	4	54,8	25,4		22,4	3,6	4,2
	225	84	0,8	4	56,0	26,9		23,8	3,5	4,1
	223	91	5,5	13	57,3	24,9		20,1	4,0	5,3
	26	46	2,2	11	58,8	29,9		27,4	3,4	3,8
	226	56	2,3	11	59,2	29,0		25,2	3,5	4,1
	15	50	0,9	42	59,6			21,2		5,4
	227	63	2,4	13	61,0	30,2		24,6	3,6	4,8
	228	64	1,5	8	61,3	30,6		27,4	3,6	4,2
	229	61	3	8	63,2	32,7		28,7	3,5	4,3
	2210	58	3	9	65,0	35,0		30,9	3,4	4,2
	12	54	5	16	65,0			37,0		3,2
	14	60	5	8	65,6			32,3		4,0
	21	54	4	10	72,8			42,2		3,7
	24	49	4	9	86,0			62,0		3,4
	9	56	0,5	7	87,2			70,6		2,8
	7	56	3	10	92,4			85,8		2,0
	4	60	4	13	94,6			86,4		2,8
	6	60	10	37	96,0			88,8		3,0
50	19	53	6	13	8,5			2,5		3,7
	18	50	3	12	45,6			25,0		2,5
	20	55	2	16	9,3			87,0		2,0
0	30	280	3	67	47,1			12,4		6,5
	32	96	0,1	2	96,0			87,0		3,6

Spalte 1: Versuchstemperatur.
 Spalte 2: Versuchsnummer.

- Spalte 3: D_0 = die Menge des eingesetzten (La + Pr)-Oxydes in g.
 Spalte 4: V = die Kristallisiergeschwindigkeit in % von D_0 je Stunde; $V = 1$ bedeutet also, daß je Stunde 1% der eingesetzten Oxydmenge auskristallisiert wurde.
 Spalte 5: S = der in der Kristallphase ausgefällte Anteil von D_0 .
 Spalte 6: \mathbf{b}_2 = der Praseodymgehalt der Mutterlauge in g Pr_2O_3 je 100 g $(\text{Pr} + \text{La})_2\text{O}_3$.
 Spalte 7: \mathbf{b}_3 = der Praseodymgehalt der ungewaschenen Kristalle in g Pr_2O_3 je 100 g $(\text{Pr} + \text{La})_2\text{O}_3$.
 Spalte 8: \mathbf{b}_4 = der Praseodymgehalt der gewaschenen Kristalle in g Pr_2O_3 je 100 g $(\text{Pr} + \text{La})_2\text{O}_3$.
 Spalte 9: β_3 = der Trennfaktor der ungewaschenen Kristalle.
 Spalte 10: β_4 = der Trennfaktor der gewaschenen Kristalle.

In der Tabelle steht bei S , \mathbf{b}_2 , \mathbf{b}_3 und \mathbf{b}_4 das Hundertfache der gefundenen Werte.

und diese wieder wegen des geringen Unterschiedes der Atomgewichte des Praseodyms (140,9) und des Lanthans (138,9) durch die auf das GO bezogenen Gewichtskonzentrationen ersetzt werden. Bedeutet

\mathbf{a}_1 die relative Gewichtskonzentration des La_2O_3 in der Kristallphase (= g La_2O_3 je 100 g GO).

\mathbf{a}_2 die relative Gewichtskonzentration des La_2O_3 in der flüssigen Phase,

\mathbf{b}_2 die relative Gewichtskonzentration des Pr_2O_3 in der flüssigen Phase,

\mathbf{b}_1 die relative Gewichtskonzentration des Pr_2O_3 in der Kristallphase,

so gilt

$$\beta_1 = \frac{\mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2} : \frac{\mathbf{b}_1}{\mathbf{b}_2} = \frac{\mathbf{a}_1 \mathbf{b}_2}{\mathbf{a}_2 \mathbf{b}_1} \quad (2)$$

Nach der soeben gegebenen Definition ist

$$\mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_1 = 1, \text{ daher } \mathbf{a}_1 = 1 - \mathbf{b}_1$$

$$\mathbf{a}_2 + \mathbf{b}_2 = 1, \text{ daher } \mathbf{a}_2 = 1 - \mathbf{b}_2$$

und

$$\beta_1 = \frac{(1 - \mathbf{b}_1) \mathbf{b}_2}{(1 - \mathbf{b}_2) \mathbf{b}_1} \quad (3)$$

β_1 ist der theoretische Trennfaktor, der Quotient aus der La- und Pr-Konzentration des reinen, mutterlaugefreien Kristalls und der La- und Pr-Konzentration der Mutterlauge. Da, wie schon ausgeführt, \mathbf{b}_1 experimentell nicht direkt zugänglich ist, andererseits aber der Pr-Gehalt \mathbf{b}_4 der gewaschenen Kristalle mit nur geringem Fehler gleich \mathbf{b}_1 der gewaschenen Kristalle gesetzt werden darf, wird der aus \mathbf{b}_4 erhaltene Trennfaktor β_4 dem theoretischen Faktor β_1 gleichgesetzt:

$$\beta_4 = \frac{(1 - \mathbf{b}_4) \mathbf{b}_2}{(1 - \mathbf{b}_2) \mathbf{b}_4} \quad (4)$$

Diesem ist der auf die ungewaschenen Kristalle bezogene Faktor

$$\beta_3 = \frac{(1 - b_3) b_3}{(1 - b_2) b_1} \quad (5)$$

an die Seite zu stellen, der naturgemäß stets kleiner als β_4 ist und der mehr als dieser den im Betrieb gegebenen Bedingungen angepaßt ist.

Zum Vergleich mit dem Verfahren der isothermen Kristallisation unter ständigem Luftdurchleiten (= Verfahren I) wurden noch mehrere andere Arbeitsweisen untersucht, nämlich

das Eindunsten der ruhenden Lösung während längerer Zeiträume (Tab. 2) = Verfahren II;

Kristallisation durch rasches Abkühlen heiß gesättigter Lösungen auf 20° unter starkem Rühren (Tab. 3) = Verfahren III;

Abkühlen heiß gesättigter, ruhender Lösungen auf 0° C (Tab. 4) = Verfahren IV.

Tabelle 2. Verfahren II: Isotherme Kristallisation bei 25° C. Eindunsten der ruhenden Lösung

Nr.	D_0	Dauer Stdn.	V	S	100 · b_2	b_4	β_4
0282	283	48	1,1	51	0,012	0,0033	3,6
026	267	360	0,1	47	0,038	0,0066	5,8
0281	1749	72	0,8	57	0,043	0,007	6,1
0273	139	72	0,7	49	0,057	0,015	3,8
019	217	216	0,3	60	1,93	0,32	5,9
0121	277	480	0,07	33	3,37	0,32	9,6
0122	194	288	0,2	52	5,78	0,78	6,9
020	284	480	0,1	47	20,0 ¹	4,13 ¹	5,8
Mittelwert							6,0

¹ In der Mutterlauge sind 9,6 Nd₂O₃ je 100 GO; in den Kristallen sind 0,9 Nd₂O₃ je 100 GO.

In Tab. 2 ist in Spalte 3 die Gesamtdauer des Versuches in Stunden angegeben. Die Bedeutung der übrigen Spalten ist die gleiche wie in Tab. 1.

In allen Tabellen sind die Versuche in der Reihenfolge ansteigender Pr-Gehalte angeordnet.

Diskussion

Gegenüber dem in (1) angegebenen Wertebereich $\beta = 2,1-2,9$ liegen die mit Verfahren I bei 25° erhaltenen Werte im Durchschnitt bei den ungewaschenen Kristallen bei 3,4, bei den gewaschenen bei 4,3, also beträchtlich höher. Bei der Kristallisationstemperatur von 0° steigt β weiter an, bei 50° fällt es merklich ab. Überraschend ist die Konstanz der β_3 -Werte im b_2 -Bereich von 0—65 Pr₂O₃ je 100 GO. Bei β_4 reicht die Konstanz

sogar über 70 Pr₂O₃/100 GO hinaus. Bei noch höheren Pr-Gehalten sinkt β₄ auf durchschnittlich 2,2 ab. Dieser Befund stimmt mit der Erfahrung überein, daß es weit schwieriger ist, die letzten Anteile des La aus Pr-Salzen als umgekehrt das Pr aus La-Salzen zu entfernen.

Tabelle 3. Verfahren III: Schnelle Abkühlung der Lösung vom Siedepunkt (115—118°) auf 20° und starkes Rühren

Nr.	D ₀	V	S	100 ·		β ₃	β ₁
				b ₂	b ₃		
001	145	240	60	0,41	0,14	2,9	3,9
004	172	280	70	1,96	0,90	2,2	3,4
003	143	230	60	2,46	0,59	4,2	8,6
0010	112	110	27	4,18	1,62	2,7	
0012	117	260	64	5,40	2,20	2,5	2,7
0014	113	120	30	8,71	2,84	3,3	3,6
0016	111	170	40	9,42	4,10	2,4	2,9
008	95	240	60	10,1 ¹	4,35 ¹	2,5	3,0
006	140	200	50	18,0 ²	6,75 ²	3,0	3,3
Mittelwert						2,9	3,9

¹ In der Mutterlauge sind 7,25 Nd₂O₃ je 100 GO; in den Kristallen sind 1,43 Nd₂O₃ je 100 GO.

² In der Mutterlauge sind 39 Nd₂O₃ je 100 GO; in den Kristallen sind 7,6 Nd₂O₃ je 100 GO.

Tabelle 4. Verfahren IV: Kristallisation durch Abkühlen heiß gesättigter Lösungen auf 0° C ohne Rühren

Nr.	D	V	S	100 ·		β ₁
				b ₂	b ₄	
0213	117	0,4	25	1,83	0,42	4,5
0222	140	0,5	30	1,78	0,43	4,2
0172	167	1,5	30	4,70	1,05	4,7
0252	180	1	20	5,5	1,08	5,3
0182	196	1	25	18,61	5,57	3,9
Mittelwert						4,5

Verfahren III (Tab. 3) ergibt zwar einen hohen Durchsatz, aber eine schlechtere Trennung als Verfahren I. Der Wert des β₃ liegt hier bei 2,9, gegen 3,4 bei Verfahren I. Bei den Versuchen der Tab. 3 wurde zwar ein bedeutend größerer Anteil des eingesetzten GO auskristallisiert, aber die Ergebnisse beweisen dennoch deutlich die ungünstige Wirkung allzu raschen Abkühlens. Günstiger ist das Abkühlen heißer ruhender Lösungen auf 0° (Tab. 4, Verfahren IV), das mit β₄ = 4,5 wirksamer als das Verfahren I ist.

Am besten schneidet die isotherme Kristallisation durch Eindunsten der ruhenden Lösung (Verfahren II) ab (Tab. 2), die mit β₄ = 6,0 die anderen untersuchten Verfahren weit übertrifft. Unter Ausschluß der

Tabelle 5. Löslichkeit des reinen Ammondoppelnitrates

	La(NO ₃) ₃ · 2 NH ₄ NO ₃ · 4 H ₂ O			Pr(NO ₃) ₃ · 2 NH ₄ NO ₃ · 4 H ₂ O		
	Gew. % La ₂ O ₃	Gew. % anhydr. Salz	W	Gew. % La ₂ O ₃	Gew. % anhydr. Salz	W
0°	~ 19	57	20	~ 22,5	~ 67	~ 14
25°	21,5	64	15,5	25,0	74	10
50°	~ 24	71	11	~ 27	78	~ 7,5

W = Mole H₂O je Mol Salz.

Werte der Versuche 0282 und 0273, die wahrscheinlich zu niedrig sind, steigt der Durchschnittswert des β_4 sogar auf 6,6 an. Es bleibt zu prüfen, ob der Trennfaktor durch neue Arbeitsweisen noch weiter gesteigert werden kann.

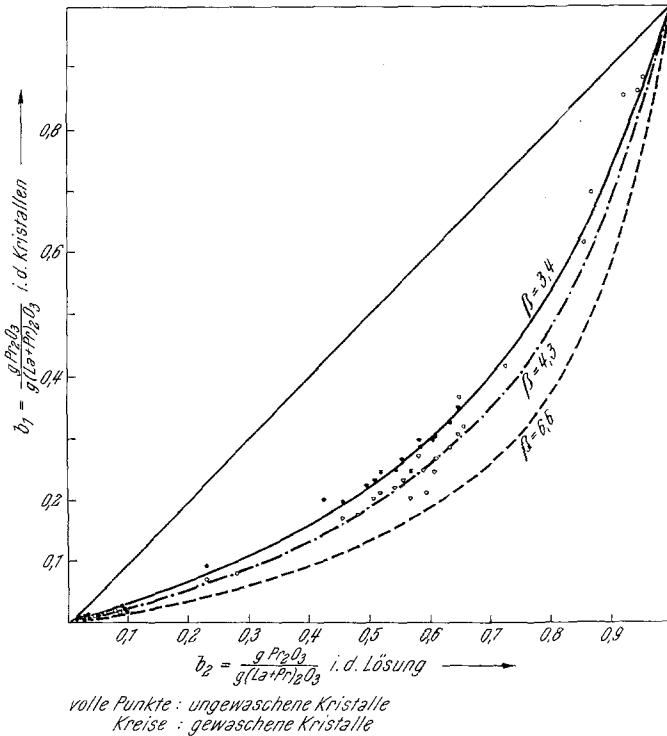


Abb. 1. Gleichgewichtsdiagramm der fraktionierten Kristallisation bei 25°C

Nach R. C. Vickery³ soll die Löslichkeit des Pr-Ammondoppelnitrates bei 20° 1,7mal so groß sein wie die des Lanthanammonnitirates. Nach den vorliegenden Versuchen ist das Verhältnis der Löslichkeiten viel kleiner, nämlich 25:21,5 = ca. 1,15 bei 25°C. Die in Tab. 5 für 0° und 50° an-

³ R. C. Vickery, Chem. of the Lanthanons, London 1953, S. 115.

gegebenen Zahlen sind nur Näherungswerte, die jedoch eine Vorstellung vermitteln, wie sich die Löslichkeit mit der Temperatur ändert.

Die bei Verfahren I für die Kristallisation bei 25° ermittelten Ergebnisse sind in Abb. 1 dargelegt. Neben den Versuchspunkten für die ungewaschenen und die gewaschenen Kristalle enthält das Diagramm drei Gleichgewichtslinien, die unter Voraussetzung eines über den ganzen Bereich des Pr-Gehaltes konstanten Wertes von β konstruiert wurden.

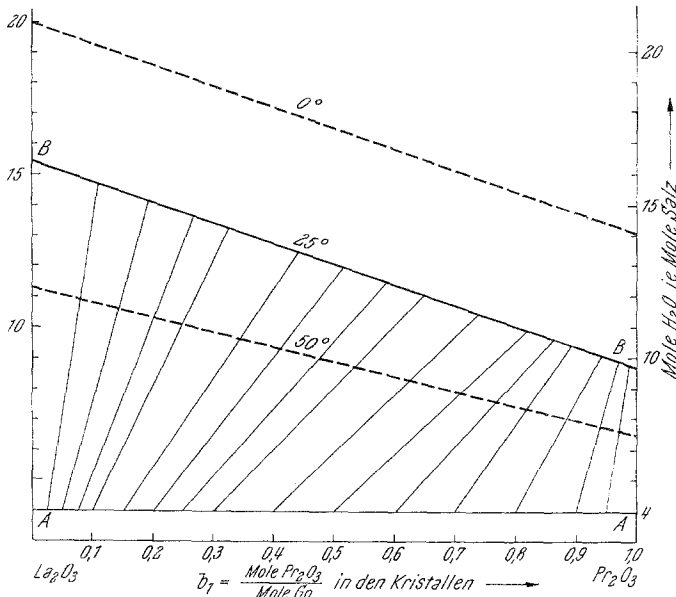


Abb. 2. Zustandsschaubild des Systems $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Die voll ausgezogene Kurve, entsprechend $\beta = 3,4$, ist den in den ungewaschenen Kristallen (volle Punkte), die strichpunktierte Kurve ($\beta = 4,3$) den in den gewaschenen Kristallen (kleine Kreise im Diagramm) gefundenen Pr-Konzentrationen zuzuordnen. Die Abweichung der Punkte von den Kurven ist gering. Die gestrichelte Kurve entspricht dem höchsten Durchschnittswert des Trennfaktors, d. i. $\beta = 6,6$, der bei Verfahren II gefunden wurde.

Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde die 25°-Isotherme des Systems $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ gezeichnet (Abb. 2). Die Gerade AA ist die Solidus-, die Gerade BB die Liquiduslinie. Die diesen Geraden verbundenen Konoden zeigen die zueinandergehörenden Pr-Gehalte in der festen und flüssigen Phase an. Die gestrichelten, mit 0° und 50° bezeichneten Linien sind die Liquiduskurven bei 0 und 50°, die nur als grobe Näherung gelten können; die Soliduskurve bleibt auch bei 0 und 50° dieselbe wie bei 25°.