Über eutektische Kristallisation.

Von

RUDOLF VOGEL.

Mit 12 Figuren im Text.

Im Einstoffsystem wird die Kristallisation nach G. TAMMANN durch drei Hauptfaktoren bestimmt: die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, das spontane Kristallisationsvermögen und den Wärmefluß. Auf Grund dieser von TAMMANN für das Kristallisieren im Einstoffsystem entwickelten Anschauung habe ich im folgenden versucht, die eutektische Kristallisation und die durch sie entstehende Struktur des Eutektikums zu erklären.

Die Struktur eutektischer Konglomerate zeigt bei der mikroskopischen Betrachtung in der Regel vor allem zwei Eigentümlichkeiten, welche man besonders deutlich an den Eutektika der Metallegierungen, oft aber auch ebenso ausgeprägt an Systemen aus Metallen und Metalloiden,¹ Metallen und Oxyden,² sowie an Systemen aus Salzen³ beobachten kann, nämlich 1. Feinkörnigkeit, 2. Streifenbildung der eutektischen Bestandteile.

Die Feinkörnigkeit läßt sich aus den besonderen Verhältnissen bei der eutektischen Kristallisation einfach erklären. Im Falle eines Zweistoffsystems ist die Lösung von der Zusammensetzung des Eutektikums bei der Temperatur des Schnittpunktes der Löslichkeitskurven der beiden Komponenten *A* und *B* sowohl an *A* wie an *B* gesättigt. Scheidet sich daher ein Kristallit von *A* aus, so tritt in dessen Umgebung eine Übersättigung der Lösung an *B* ein, und es muß sich daher um den *A*-Kristalliten eine entsprechende Menge von *B* ausscheiden, welche ein Weiterwachsen des *A*-Kristalliten verhindert. Die Feinkörnigkeit hat also ihren Grund in der gleichzeitigen Sättigung der Lösung an beiden Bestandteilen bei der Temperatur des Gleichgewichtes.

¹ Kupfer und Phosphor, *Z. anorg. Chem.* 52, Tafel IV u. V.

² Kupfer und Kupferoxydul, *Metallurgie* 6 (1900/6), 610, Fig. 4.

³ Chlorkalium und Kaliumchromat. — Chlorkalium und Silberchlorid, *Z. anorg. Chem.* 57, Tafel XVII.

Der Grad der Feinkörnigkeit ist abhängig

1. von der Abkühlungsgeschwindigkeit;
2. von der Natur der Komponenten, nämlich von ihrer linearen Kristallisationsgeschwindigkeit sowie vom spontanen Kristallisationsvermögen.

Aus dem verschiedenartigen Zusammenwirken dieser drei Faktoren erklärt sich die Tatsache, daß sich infolge schneller Abkühlung ebensowohl ein grobkörniges als auch ein feinkörniges Konglomerat

Fig. 1.

Fig. 2.

bilden kann. Von den möglichen Fällen seien im folgenden nur zwei besonders charakteristische angeführt. Fig. 1 veranschaulicht den Fall, daß das spontane Kristallisationsvermögen mit abnehmender Temperatur sogleich schnell, die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit aber zunächst nur langsam anwächst. Kühlt man die Lösung langsam ab, so muß ein feinkörniges Konglomerat entstehen, weil sich pro Zeiteinheit bereits eine große Anzahl von Kernen bildet, während die Geschwindigkeit, mit der die Kristallisation von diesen Kernen ausgeht, noch klein ist. Bei schneller Abkühlung hingegen muß das entstehende Konglomerat grobkörnig werden, denn die Kristallisation breitet sich nun von den in etwa gleicher Anzahl pro Zeiteinheit sich bildenden Kernen mit großer Geschwindigkeit aus. In diesem Falle hat also Vergrößerung der Abkühlungsgeschwindigkeit die Bildung größerer Kristalle zur Folge. Liegen aber die Verhältnisse umgekehrt, wächst die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit schnell an, während das spontane Kristallisationsvermögen zunächst nur langsam zunimmt (Fig. 2), so geht die Kristallisation, wann man langsam abkühlt, von wenigen Kernen mit großer Geschwindigkeit aus, bei schneller Abkühlung mit ebenfalls großer Geschwindigkeit jedoch von einer großen Anzahl von

Punkten. Die Folge ist ein grobkörnigeres Konglomerat bei langsamer und ein feinkörnigeres bei schneller Abkühlung. Geht aber das Anwachsen der Kristallisationsgeschwindigkeit dem des spontanen Kristallisationsvermögens parallel, so wird der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit, wie leicht einzusehen, kleiner werden, weil jene beiden Faktoren sich in ihrer Wirkung auf die Größe der entstehenden Kristalle gegenseitig zum Teil aufheben.

Außerdem wird das gleichmäßig feinkörnige Aussehen des Eutektikums auch von dem eutektischen Mengenverhältnis beeinflusst. Enthält das Eutektikum ausnahmsweise sehr viel von der einen und sehr wenig von der anderen Komponente, so sieht man große Kristallite der ersteren, zwischen denen sich sehr kleine Kristallite der anderen befinden. Das charakteristische Aussehen der eutektischen Struktur kann hierbei ganz verloren gehen, so daß man, um die eutektische Natur des Konglomerates festzustellen, das Zustandsdiagramm zu Rate ziehen muß.

Es fragt sich nun, wie die eigentümliche Streifen- oder „Lamellen“-Struktur des Eutektikums zustande kommt. Man könnte sich von dem Vorgang der eutektischen Kristallisation zunächst folgende Vorstellung machen.

Läßt man die eutektische Lösung sich abkühlen, so könnte die Kristallisation damit beginnen, daß sich an Stellen, wo zuerst die eutektische Temperatur erreicht ist, etwa an der Oberfläche der Lösung oder an der Gefäßwand, eine Schicht von *A* absetzte. Dadurch würde die Lösung an der Oberfläche dieser Schicht alsbald an *B* übersättigt, welches sich nun ebenfalls ausscheiden und sich in einer entsprechenden Schicht über *A* lagern müßte. Indem durch die Ausscheidung der *B*-Schicht an deren Oberfläche wieder eine Übersättigung an *A* entstünde, gelangte dieses wieder zur Ausscheidung usf. (Fig. 3). Auf der Schnittfläche durch ein solches Konglomerat müße man Felder sehen, welche aus unter sich parallelen Streifen von *A* und *B* bestehen (Fig. 4). Kann sich die Kristallisation ungehindert nach allen Seiten ausbreiten, wie es der Fall ist, wenn sie von vereinzelt, kleinen primär ausgeschiedenen Kristallen ausgeht, so müßten sich abwechselnde Schichten von *A* und *B* als konzentrische Hüllen um diesen zentralen Kern legen und ein Schnitt durch ein solches System müßte die Hüllen als konzentrische, ringförmig geschlossene Streifen zeigen (Fig. 5). Die Breite der Streifen wird nur da die wahre Schichtdicke angeben, wo die Blättchen senkrecht zur Schnittfläche liegen, während sie immer

zunimmt, je kleiner der Winkel zwischen Blättchen- und Schnittfläche wird. Dieser Art des Vorganges ist folgendes eigentümlich:

1. Die im Durchschnitt als Streifen erscheinenden eutektischen „Lamellen“ sind in der Tat Blättchen, welche abwechselnd aus *A* und *B* bestehend zu Paketen übereinander geschichtet sind.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

2. Die Lage der Blättchen ist eine zur Richtung des Wärmefflusses bzw. zur Kristallisationsrichtung senkrechte und zu thermischen Niveauflächen parallele.

3. Die Ausscheidung der eutektischen Bestandteile erfolgt intermittierend. Die Ausscheidung von *A* wird unterbrochen durch die Ausscheidung von *B* und umgekehrt. Die Ausscheidung der Komponenten ist also in jedem Schichtensystem keine gleichzeitige, sondern es kristallisiert in jedem Augenblick nur eine Komponente.

4. Die Konzentration der Lösung an der Kristallisationsgrenze ändert sich unter dem fortwährenden Wechsel der Kristallisation von *A* und *B* oszillatorisch zwischen einem Übersättigungszustand an *A* und einem solchen an *B*.

Die zweite, von der soeben beschriebenen wesentlich verschiedene Art des Vorganges bestände darin, daß die eutektischen Komponenten bei der Kristallisation in Form einander anliegender Stäbe vorwärts schreiten (Fig. 6). Eine solche Ausbildung der eutektischen Kristallite könnte man sich in der Weise vorstellen, daß zu Beginn der Kristallisation eine thermische Niveaufläche, etwa eine Stelle der Gefäßwand, vollkommen besetzt würde von kleinen, einander berührenden Kristalliten *A* und *B*. Da nun bei fortschreitendem Wärmeabfluß die Kristallisation in der Richtung des Wärmefflusses vorwärts schreitet und die Ausscheidung der einen Komponente eine Übersättigung der Lösung an der anderen bedingt, so daß beide kristallisieren müssen, so kann das Wachstum der Komponenten hauptsächlich nur in der Richtung des Wärmefflusses stattfinden und es müssen daher Formen entstehen, in denen eine

Dimension überwiegt. Wenn man ein auf diese Weise kristallisiertes Konglomerat durchschneidet, müßte man da, wo man eine Gruppe von Stäben parallel ihrer Längsachse geschnitten hat, gerade so wie im ersten Falle parallel verlaufende, abwechselnde Streifen von *A* und *B* sehen. Dieselben müßten auch in

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

diesem Falle je nach der Lage der Stäbe zur Schnittfläche verschieden breit erscheinen, jedoch innerhalb viel engerer Grenzen als im ersten Falle. Dagegen müßten charakteristisch verschiedene Schnittfiguren entstehen an solchen Stellen, wo man die Stäbe nicht parallel ihrer Längsachse durchgeschnitten hat und besonders da, wo die Kristallisation von einem zentralen Punkt nach allen Raumrichtungen ausgegangen ist. Im ersteren Fall müßten die Stäbe, wenn sie senkrecht zur Schnittfläche liegen, als kleine Polygone erscheinen (vgl. Fig. 6), die bei geneigter Lage in die Länge verzerrt sind, und bei allseitiger räumlicher Ausbreitung von einem Zentrum müssen die in Fig. 7 und 8 angedeuteten Schnitte entstehen, (Fig. 7) wenn das System gerade im Zentrum, (Fig. 9) wenn es außerhalb des Zentrums durchgeschnitten ist.

Diese zweite Möglichkeit des Vorganges unterscheidet sich von der ersteren wesentlich durch folgendes:

1. Die eutektischen „Lamellen“ sind nicht Blättchen sondern Stäbe.

2. Die Stäbe liegen parallel der Richtung des Wärmefflusses, also parallel der Richtung, in welcher die Kristallisation fortschreitet, und stehen auf thermischen Niveauflächen senkrecht.

3. Die eutektischen Bestandteile kristallisieren ohne Unterbrechung und gleichzeitig.

4. Die Konzentration der Lösung an der Kristallisationsgrenze ist keinem periodischen Wechsel unterworfen, sondern es besteht während der Kristallisation eine dauernde lokalisierte Differenzierung

der Konzentration, derart, daß die Lösung an der Kristallisationsgrenze von *A* dauernd an *A*, und an der Kristallisationsgrenze von *B* dauernd an *B* übersättigt ist.

Die Untersuchung eutektischer Konglomerate in Hinsicht auf die obigen Gesichtspunkte zeigt nun, daß betreffs der Form und der Anordnung der eutektisch ausgeschiedenen Partikel die Bedingungen des ersten Falles nicht zutreffen, dagegen findet man durchaus die Forderungen des zweiten Falles erfüllt. Die Stabform

Fig. 9. Langsam kristallisiertes Eutektikum Zn-Cd, 68 $\times$ Vergr.

mindestens eines der eutektischen Bestandteile folgt aus den verschiedenen Schnittfiguren, welche sie durch ihre verschiedene Lagerung zur Ebene der Schnittfläche erzeugen. Man sieht, je nachdem ihre Lage eine zur Schnittfläche parallele, geneigte oder senkrechte ist, parallele Streifen, elliptische oder kreisrunde bzw. entsprechende polygonale Querschnitte.¹ An Stellen, wo die Kristallisation von einem Zentrum nach verschiedenen Richtungen ausgegangen ist, erscheinen die Streifen niemals als konzentrische Ringe, sondern man findet ausnahmslos Schnittfiguren, welche den Fig. 7 und 8 entsprechen und aus welchen die Stabform sowie die Anordnung der Stäbe in radialen Richtungen unmittelbar ersichtlich ist.²

Über die Beziehung der Richtung der Stäbe zur Richtung des Wärmeflusses bzw. zur Richtung thermischer Niveauflächen gibt das

¹ Au + AuSb₃, *Z. anorg. Chem.* 50, Tafel III, Fig. 4. Sb + Mischkristall d. Verb. Sb₂Mn₃, *Z. anorg. Chem.* 55, Tafel I, Fig. 1 u. 2. Ni + Ni₃P, *Z. anorg. Chem.* 60, Tafel I, Fig. 1 u. 2. Co + Co₂P, *Z. anorg. Chem.* 64, Tafel III, Fig. 3 u. 4.

² Mischkristall d. Verb. AuMg + AuMg₂, *Z. anorg. Chem.* 63, Tafel V, Fig. 5.

Aussehen der untergewöhnlichen Abkühlungsbedingungen entstandenen Struktur im allgemeinen keinen sicheren Aufschluß, weil jene Richtungen sich infolge von Konvektionsströmen in der Lösung fortgesetzt ändern und daher unbestimmt sind, wie man an den häufig vorhandenen Krümmungen und Windungen der Stäbe ansehen kann.

Um diese Richtungsbeziehung der Stäbe zum Wärmefluß und zu den thermischen Niveauflächen aufzuklären, wurden in einem kleinen eisernen Tiegel mit flachem Boden zusammen 10 g Zink

Fig. 10. Schnell kristallisiertes Eutektikum Zn-Cd 68 $\times$ Vergr., Schnitt parallel der Kristallisationsrichtung.

und Cadmium in dem Mengenverhältnis ihres Eutektikums (18% Zn + 82% Cd) geschmolzen und darauf durch Eintauchen der Bodenfläche des Tiegels in kaltes Wasser die eutektische Lösung schnell zur Kristallisation gebracht.¹ Hierbei konnte der Boden des Tiegels als Niveaufläche betrachtet werden, die störende Wirkung von Konvektionsströmen konnte bei der Schnelligkeit der Kristallisation nur gering sein und die Richtung des Wärmeflusses bzw. der Kristallisation, welche im wesentlichen nur in vertikaler Richtung verlaufen konnte, war eindeutig bestimmt. In Fig. 9 ist zunächst das Aussehen der Struktur des langsam kristallisierten CdZn-Eutektikums wiedergegeben, während Fig. 10 u. 11 bei gleicher Vergrößerung den Erfolg des obigen Versuches zeigen. In Fig. 9 sieht man die Gebilde der eutektischen Bestandteile entsprechend ihrer verschiedenen räumlichen Richtung zur Schnittfläche als unter sich parallele oder

¹ Nach HINDRICHs, *Z. anorg. Chem.* 55, S. 417, ist hierbei die Bildung übersättigter Mischkristalle mit mehr als 1% Zn bzw. Cd ausgeschlossen.

fächerförmig angeordnete, auf verschiedenen Feldern verschieden gerichtete Streifen oder als Pünktchen, dagegen erblickt man in Fig. 10, welche einen Schnitt durch den schnell kristallisierten flachen Regulus senkrecht zur Grundfläche wiedergibt, ausschließlich Streifen, welche überall in gleicher Richtung verlaufen. Die Streifen erstreckten sich in diesem Falle über die ganze Schiffsfläche hin senkrecht zur Grundfläche des Regulus, von dieser ausgehend bis zur Oberfläche. Fig. 11 zeigt das Strukturbild, welches ein Schnitt

Fig. 11: Schnellkristallisiertes Eutektikum Zn-Cd 68 $\times$ Vergr., Schnitt senkrecht zur Kristallisationsrichtung.

parallel der Grundfläche des Regulus erzeugt. Wie zu erwarten war, stellen sich hier die quergeschnittenen Streifen als kleine Polygone dar. Während also bei langsamer Abkühlung die Kristallisation augenscheinlich in allen möglichen Richtungen fortgeschritten war, war sie bei der einseitigen schnellen Abkühlung nur in einer, nämlich vertikaler Richtung erfolgt.

Der Versuch bestätigt aufs deutlichste den stabförmigen Charakter der Gebilde und zeigt, daß die Stäbe in der Tat in der Richtung des Wärmeffusses und senkrecht zu thermischen Niveauflächen vorwärts schreiten. Gleichzeitig zeigt der Versuch deutlich den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Größe der eutektischen Gebilde. Wir haben hier ein Beispiel für den in Fig. 1 veranschaulichten Fall, wo langsame Abkühlung eine feinkörnigere und schnelle Abkühlung eine grobkörnigere Struktur hervorruft.

In der Regel läßt sich an eutektischen Konglomeraten noch eine weitere Eigentümlichkeit beobachten, welche gleichfalls nur

mit einem in der Richtung des Wärmeflusses fortschreitenden Wachstum stabähnlicher Gebilde vereinbar ist. Man findet nämlich, daß die eutektischen Komponenten nicht als gleichartig geformte Gebilde nebeneinander liegen, sondern man kann gewöhnlich unterscheiden zwischen einem umhüllten Bestandteil, welcher in geschlossen umgrenzten Gebilden auftritt und einem umhüllenden, welcher die zwischen den ersteren Gebilden verbleibenden Zwischenräume als Grundmasse erfüllt.¹ Die umhüllte Komponente tritt häufig auch in Form feiner Skelette oder Dendriten auf,² in anderen Fällen dagegen bildet die umhüllende Komponente größere Polyeder, welche Einschlüsse der umhüllten enthalten.³ Wie die Erfahrung zeigt, ist das Verhältnis der eutektischen Komponenten als umhüllte und umhüllende unabhängig von der Zusammensetzung des Gemisches. Das Verhältnis wird durch das Vorhandensein primär ausgeschiedener Kristalle, sowohl der umhüllten als auch der umhüllenden Komponente, abgesehen von sehr hohen Konzentrationen, wo leicht Störungen in der Zusammensetzung der Lösung entstehen, nicht geändert, auf beiden Seiten des eutektischen Punktes besteht das Umhüllte und das Umhüllende aus derselben Komponente.¹ Ferner ist dieses Verhältnis auch unabhängig von dem eutektischen Mengenverhältnis. Sind die Mengen der eutektischen Komponenten, wie in der Regel, ungleich, so kann das in kleiner Menge Vorhandene von dem in großer Menge Vorhandenen umhüllt erscheinen,⁴ es kann aber auch das Umgekehrte der Fall sein.⁵ Nur wenn das Mengenverhältnis sehr ungleich ist, wird die Unterscheidung zwischen Umhülltem und Umhüllenden oft zweifelhaft. Diese Differenzierung der eutektischen Komponenten ist also keine zufällig wechselnde, sondern muß von der Natur der Komponenten abhängen.

Es ist nun die Frage, wodurch dieses Verhältnis der eutektischen Komponenten verursacht wird. Aus der Tatsache, daß man nicht beide Komponenten als geschlossen umgrenzte Gebilde nebeneinander liegend sieht, sondern daß nur eine Komponente in dieser

¹ Mischkristalle von Au m. Zn + Mischkr. d. Verb. AuZn, *Z. anorg. Chem.* 48, Tafel I, Fig. 1. Mischkristalle der Verb. AuMg + AuMg₂, *Z. anorg. Chem.* 63, Tafel V, Fig. 4 u. 5.

² Mg₂Si + Mg, *Z. anorg. Chem.* 61, Tafel I, Fig. 6.

³ Fe₃Sb₂ + Fe, *Z. anorg. Chem.* 58, Tafel I, Fig. 2.

⁴ Mischkristall der Verb. AuMg + AuMg₂, *Z. anorg. Chem.* 63, Tafel V, Fig. 4 u. 5.

⁵ Au + AuSb₃, *Z. anorg. Chem.* 50, Tafel III, Fig. 4.

Ausbildung, umgeben von einer Grundmasse der anderen, auftritt, muß man schließen, daß eine Komponente der anderen in der Kristallisation vorausseilt entweder, indem sie schneller kristallisiert oder indem sie früher anfängt zu kristallisieren, während die andere Komponente genötigt ist, bei ihrer Kristallisation die Form der verbleibenden Zwischenräume anzunehmen. Die vorausseilende Komponente ist also die führende. Dies kann sowohl die umhüllte als auch die umhüllende Komponente sein. Führt die umhüllte, so hat man Kerne dieser Komponente, welche von einer Masse der

Fig. 12.

anderen umhüllt werden und führt die umhüllende Grundmasse, so schließt diese Partien der anderen Komponente ein, die bei ihrer Kristallisation die Form der gegebenen Räume annehmen. Wie man sieht, ist in beiden Fällen das Endprodukt der Kristallisation dasselbe und läßt keine sichere Entscheidung darüber zu, welcher von beiden Bestandteilen, der umhüllte oder der umhüllende, geführt hat. Diese Entscheidung kann aber in den Fällen getroffen werden, wo eine Komponente in Form von Dendriten oder Skeletten auftritt, ihre Substanz also kristallographisch orientiert ist. In diesen Fällen kann nur die orientierte Komponente die vorausgeeilte, also die führende sein.

Das Führen bzw. Vorausseilen einer der eutektischen Komponenten, welches aus ihrer Differenzierung in eine umhüllte und eine umhüllende gefolgert werden muß, könnte, wie schon angedeutet, seinen Grund in verschiedener linearer Kristallisationsgeschwindigkeit der Komponenten haben. Die Bedingung hierfür wäre, daß bei der eutektischen Kristallisation eine oder beide Komponenten mit ihrer maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit kristallisieren, (Fig. 12)

daß also die Kristallisation in dem Temperaturgebiet t_1 t_2 , bzw. über t_2 hinaus, stattfindet. Soweit unterhalb der Gleichgewichtstemperatur wird die Kristallisation nur dann stattfinden, wenn das spontane Kristallisationsvermögen der Komponenten bei der eutektischen Temperatur sehr klein ist. Kristallisieren aber beide Komponenten mit einer kleineren als ihrer maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit (zwischen t_0 und t_1), so wird die Geschwindigkeit ihrer Ausscheidung dieselbe sein. Bei nicht zu großer Abkühlungsgeschwindigkeit wird dieser letztere Fall für die Metalle, deren Kristallisation infolge ihres großen spontanen Kristallisationsvermögens sehr nahe der Gleichgewichtstemperatur stattfindet, allein in Frage kommen. Verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeit ist deshalb wohl in der Regel nicht als Ursache des Vorseilens einer Komponente anzusehen.

Die zweite Möglichkeit des Vorseilens, welche auf einem nicht gleichzeitigen Kristallisationsbeginn der Komponenten beruht, würde dadurch hervorgerufen, daß sich die Komponenten bei verschiedener **Übersättigung der Lösung ausscheiden**. In diesem Falle handelt es sich um eine Verschiedenheit des spontanen Kristallisationsvermögens. Wächst das spontane Kristallisationsvermögen der einen Komponente von der Temperatur des Gleichgewichtes ab schnell an, das der anderen langsam, so wird sich die erste Komponente näher der Temperatur des Gleichgewichtes ausscheiden als die zweite, d. h. sie wird beim Abkühlen der eutektischen Lösung früher zu kristallisieren beginnen. Es herrscht dann an der Kristallisationsgrenze der vorseilenden eine höhere Temperatur als an der der nachfolgenden, die Kristallisationsgrenzen liegen zu gleicher Zeit in verschiedenen thermischen Niveauflächen. Da nun bei der Kristallisation in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur die Geschwindigkeit des Wärmeflusses klein ist im Vergleich zur Kristallisationsgeschwindigkeit, so muß die Lösung, welche sich zwischen den Aggregaten der vorseilenden Komponente befindet, durch die bei der Kristallisation dieser Komponente frei werdende Kristallisationswärme erwärmt werden. Die Folge hiervon ist, daß die bei tieferer Temperatur kristallisierende Komponente hinter der bei höherer Temperatur sich ausscheidenden zurückbleiben muß und dieses Verhältnis sich während der Kristallisation auch nicht ändert.

Wie aus der Tatsache, daß sich zwei Stoffe bei gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit verschieden stark unterkühlen lassen, hervorgeht, wächst das spontane Kristallisationsvermögen von der Gleichgewichtstemperatur ab in der Tat verschieden schnell an, und

man muß aus der Differenzierung der eutektischen Strukturbestandteile in einen umhüllten und einen umhüllenden schließen, daß dies auch im Zweistoffsystem und bei der eutektischen Kristallisation der Fall ist und jene Differenzierung in der Tat durch die Verschiedenheit des spontanen Kristallisationsvermögens der Komponenten bedingt wird. Eine von beiden Komponenten beginnt demnach in der Regel zuerst zu kristallisieren und diese Komponente hat während der Kristallisation, indem sie ständig etwas vorausseilt, die Führung.

Es hat sich folgendes ergeben. Die eutektische „Lamellenstruktur“ wird nicht durch abwechselnd aufeinander geschichtete Blättchen der Komponenten, sondern durch stabförmige Gebilde hervorgebracht. Die Größe dieser Gebilde hängt ab von der Abkühlungsgeschwindigkeit, dem spontanen Kristallisationsvermögen und der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit. Ihre Richtung ist eine der Richtung des Wärmeflusses parallele und zu thermischen Niveauflächen senkrechte. Der Vorgang der eutektischen Kristallisation, welcher sie erzeugt, besteht nicht in einer intermittierenden, abwechselnden, sondern in einer ununterbrochenen Ausscheidung beider Bestandteile. Das in der Hauptsache Bestimmende für den Mechanismus der eutektischen Kristallisation ist, wenn dieselbe, wie in der Regel, in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur stattfindet, nicht die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit der Komponenten, sondern ihr spontanes Kristallisationsvermögen und vor allem der Wärmefluß. Ein wesentlicher Unterschied ist in dieser Hinsicht zwischen der Kristallisation im Einstoff- und im Zweistoffsystem nicht vorhanden.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1912.

Druckfehlerberichtigung.

Die binären Systeme: $\text{Li}_2\text{SiO}_3 : \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$, $\text{Li}_4\text{SiO}_4 : \text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$, $\text{LiAlO}_2 : \text{SiO}_2$ und die Lithium-Aluminiumsilikatminerale von R. BALLÓ und E. DITTLER: Auf S. 69 der genannten Abhandlung wurde für den umgewandelten Petalit als spez. Gew. irrtümlicherweise der Wert 2.294 statt des auf S. 66 angegebenen Wertes 2.380 eingesetzt. Die letzte Zahl ist selbverständlich die richtige.