Über die Zusammensetzung eutektischer Schmelzen und der Entglieder von Mischkristallreihen.

Von G. TAMMANN.

Herr K. DAEVES¹⁾ hat kürzlich darauf hingewiesen, daß die Zusammensetzung gewisser Eutektika und gewisser Endglieder von Mischkristallreihen durch Molenbrüche ausgedrückt werden kann, die ganzzahlige Vielfache von $\frac{1}{8}$ sind.

In dieser Form wird sich der Befund von Herrn DAEVES nicht halten lassen, aber die Zusammensetzung einiger Endglieder von Mischkristallreihen liegt in der Tat auffallend nahe multiplen Proportionen, worauf ich in der zweiten Auflage meines Lehrbuches der Metallographie hingewiesen habe. Da aber diese noch nicht erschienen ist, so ist Herr DAEVES ganz selbstständig zu den von ihm gefundenen Gesetzmäßigkeiten gelangt.

1. GORROW²⁾ hat schon vor längerer Zeit behauptet, daß die Zusammensetzungen der Eutektika innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen multiplen Proportionen entsprechen; seine Gründe hierfür lassen sich allerdings nicht halten. GORROW meinte: da im eutektischen Punkt die Systeme denselben Freiheitsgrad haben, der den Systemen mit Kristallarten singulärer Zusammensetzung zukommt, so müßten die Zusammensetzungen der Phasen beider Arten von Systemen auch gleichen Gesetzen unterworfen sein; und da für die Kristallarten singulärer Zusammensetzung erfahrungsgemäß die multiplen Proportionen gelten, so würden sie auch für die flüssigen Eutektika gelten. Hier liegt offenbar ein Fehlschluß vor. GORROW selbst hat für die damals ihrer Zusammensetzung nach bekannten Eutektika aus den Gewichtsprozenten die betreffenden Molenbrüche berechnet und sie in Gestalt der chemischen Formeln wiedergegeben. Das Verhältnis dieser Molenbrüche ist kein einfaches. Verhältnisse wie 5:11, 7:24, 1:48 oder 1:72 kommen nicht selten vor, von

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 115 (1921), 290.

²⁾ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 41 (1909), 1241 und 42 (1910), 1517.

einfachen multiplen Proportionen für die Bestandteile der Eutektika kann nicht die Rede sein, auch läßt sich ein Grund für das Zutreffen einfacher multipler Proportionen nicht anführen.

2. Die Zusammensetzung gewisser Endglieder von Mischkristallreihen entspricht zuweilen einfachen multiplen Proportionen. Beispielsweise entspricht die Zusammensetzung des Endgliedes der Mischkristallreihe Cu-Zn von 81—40% Cu mit 40% Cu der Formel Zn_3Cu_2 und die des Endgliedes der Reihe Fe-Si von 0 bis 0,38 Mol Si der Formel Fe_2Si . Mn und Sb bilden mehrere Mischkristallreihen; eine derselben reicht von der Zusammensetzung Mn_3Sb_2 bis MnSb . Pb und Tl bilden zwei Mischkristallreihen, deren Lücke bei 810° zwischen 0,753 und 0,935 Mol Tl liegt; die Zusammensetzung des Endgliedes mit 0,753 Mol Tl entspricht also innerhalb der Fehlergrenzen der Formel Tl_3Pb . Da die Fehlergrenzen der Bestimmung dieser Zusammensetzungen 1—2% betragen mag, so kann man nicht behaupten, daß die Zusammensetzung dieser Endglieder von Mischkristallreihen genau einfachen multiplen Proportionen entspreche; immerhin liegt aber hier diese Möglichkeit vor.

Auch ein Grund für diese Gesetzmäßigkeit ließe sich anführen. Wenn die Verteilung der beiden Atomarten in den Raumgittern der Mischkristallreihen die normale ist, so ist für gewisse einfache Molenbrüche die Verteilung beider Atomarten eine besonders regelmäßige. In den regulären Gittern, den 8-, 9- und 14-Punktgittern, liegen diese ausgezeichneten Verteilungen bei ganzzahligen Vielfachen von $\frac{1}{8}$ Mol, in hexagonalen Gittern bei ganzzahligen Vielfachen von $\frac{1}{6}$ Mol. Wenn diese besonders regelmäßigen Verteilungen durch eine größere Stabilität im Vergleich zu den Verteilungen nahe benachbarter Molenbrüche ausgezeichnet wären, so wäre hierdurch ein Grund für eine Zusammensetzung der Endglieder von Mischkristallreihen nach einfachen multiplen Proportionen gegeben. Allerdings wäre für diejenigen Endglieder von Mischkristallreihen, deren Zusammensetzung den multiplen Proportionen nicht entspricht, ebenfalls ein Grund anzugeben, warum hier die multiplen Proportionen nicht zutreffen. Für die Scheidung dieser beiden Gruppen von Endgliedern fehlen aber die Anhaltspunkte.

Dazu kommt folgendes. Da dem α -Fe das 14-Punktgitter zukommt, so liegen die besonders regelmäßigen Verteilungen von Fe und Si-Atomen bei $\frac{1}{8}$, $\frac{2}{8}$ und $\frac{3}{8}$ Mol Si; der Zusammensetzung Fe_2Si im 14-Punktgitter entspricht eine sehr komplizierte Verteilung. Hieraus folgt, daß außer einer besonders regelmäßigen Verteilung

noch andere Umstände die Zusammensetzung der Endglieder von Mischkristallreihen bestimmen.

8. Der von Herrn K. DAEVES gefundenen Gesetzmäßigkeit für die Zusammensetzung der Endglieder von Mischkristallreihen liegt eine Hypothese zugrunde, die mit dem einzigen Grunde für diese Gesetzmäßigkeit in Widerspruch gerät. Die Zusammensetzung dieser Endglieder entspricht nur dann Vielfachen von $\frac{1}{8}$ Mol, wenn die zweite Komponente als Verbindung mit der ersten gedacht wird, also beispielsweise in den Gittern der Fe-C-Mischkristalle die Verbindung Fe_3C angenommen wird. Durch diese Annahme wird aber zwischen unverbundenen und verbundenen Fe-Atomen unterschieden, und dadurch hat man drei Atomarten, um deren Verteilung im Gitter es sich handelt. Nun können aber im 14-Punktgitter drei Atomarten nicht in der Weise verteilt werden, daß ihre Verteilung die normale wird. In diesem Falle kann die wirkliche Verteilung der drei Atomarten nicht angegeben werden, aber es kann behauptet werden, daß die Verteilung nicht die normale sein kann. Dann kann aber der atomistische Aufbau der Endglieder mit $n/8$ Mol der Verbindung nicht ein besonders regelmäßiger sein, wie er diesen Endgliedern mit $n/8$ Mol der einen Komponente bei normaler Verteilung zweier Atomarten zukommt. Damit würde der einzige Grund, der uns die Regel von DAEVES verständlich machen könnte, schwinden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Zusammensetzung singulärer Kristallarten einfachen multiplen Proportionen entspricht, daß aber die Zusammensetzung der Endglieder von Mischkristallreihen nur relativ selten sich solchen Proportionen nähert und daß es noch dahin gestellt ist, ob und wie genau sie diesen Proportionen entspricht.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1921.