

Über den Einfluß des Atom- bzw. Molvolumens auf die Bildung von Schmelzpunktminima bei lückenlosen Mischkristallreihen binärer Systeme*

Von THEO HEUMANN

Aus dem Institut für allg. Metallkunde der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 5 a, 216—228 [1950]; eingegangen am 2. November 1949)

Durch den Einbau von größeren oder kleineren Atomen bzw. Molekülen in ein Grundgitter erleidet dieses Verzerrungen, die eine Erhöhung der Bildungswärme im Sinne eines endothermen Energieaufwandes bedingen. Auf Grund dieser Tatsache läßt sich aus den thermodynamischen Gleichungen ableiten, daß immer dann ein Schmelzminimum in den lückenlosen Mischkristallreihen auftritt, wenn der Volumenunterschied der Partner besonders groß ist, unabhängig davon, ob es sich um endotherme (Entmischungen im festen Zustand) oder exotherme Reaktionen (Bildung geordneter Phasen) handelt. Darüber hinaus ergibt sich aus Überlegungen, die an einem einfachen, idealisierten Kristallmodell mit statischer Verteilung der Partner angestellt werden, daß immer dann ein Schmelzminimum beobachtet wird, wenn die höher schmelzende Komponente das größere Volumen hat. In Systemen ohne Minimum hat die höher schmelzende Komponente stets das kleinere Volumen. Einige wenige scheinbare Ausnahmen werden näher diskutiert.

Lückenlose Mischkristalle können bekanntlich nur dann auftreten, wenn drei Bedingungen erfüllt sind: 1. die Isotypie¹, 2. eine gewisse chemische Ähnlichkeit der Partner, 3. die Volumenbedingung. Die Isotypie-Bedingung verlangt von den Partnern den gleichen Gittertyp. Hierbei dürfen die Komponenten mehr oder weniger verschiedene Werte im Achsenverhältnis ihrer Gitter aufweisen wie z. B. Magnesium und Cadmium, die bei hohen Temperaturen in allen Verhältnissen mischbar sind². Ob das tetragonale γ -Mn mit seinem von 1 nur wenig verschiedenen Achsenverhältnis stetig in die kubische Phase überzugehen vermag, ist nach den neuesten Untersuchungen von Zwicker³ wieder etwas in Frage gestellt. Die Ergebnisse von Grube und Mitarbb. an γ -Mn, das durch Kupfer⁴ und Palladium⁵ kubisch werden soll, sind nach Zwicker offenbar durch Stickstoffaufnahme gefälscht.

Die chemische Ähnlichkeit besagt, daß die atomaren Bindungs Kräfte zwischen den beiden Partnern (a—b) von der gleichen Größenordnung sein müssen wie die Bindungs Kräfte der Komponenten unter sich (a—a), (b—b). Überwiegen die Bindungs Kräfte (a—b), dann besteht Tendenz zur Verbindungs bildung; sind diese

Kräfte hingegen klein gegen (a—a) und (b—b), so tritt Entmischung auf. Die im Periodischen System untereinander- und teilweise auch nebeneinanderstehenden Elemente erfüllen mehr oder weniger diese Bedingung der Gleichheit der drei Bindungs Kräfte. Auf diese Weise läßt sich die für das Auftreten von lückenlosen Mischkristallreihen zufordernde chemische Ähnlichkeit zwangslös erklären. Danach lassen sich die Metalle zu verschiedenen Mischungsgruppen zusammenfassen⁶, so etwa die kubisch-flächenzentrierten Metalle der Nickel-Platin-Gruppe, oder die hochschmelzenden Metalle der kubisch-raumzentrierten Gruppe, oder die Gruppe der Seltenen Erden. Aber auch die organischen und anorganischen Verbindungen können zu solchen Gruppen zusammengefaßt werden, wie z. B. die Alkalihalogenide mit ihrer NaCl-Struktur und CsCl-Struktur.

Was die Volumenbedingung betrifft, so ist es selbstverständlich, daß die Mischkristallbildung um so mehr erschwert wird, je größer der Unterschied der Molvolumina der Komponenten ist. Überschreitet der Volumenunterschied einen gewissen Höchstwert, dann unterbleibt die Bildung lückenloser Mischkristalle. An den Verteilungskurven in Abb. 1 erkennt man deutlich den Einfluß der Volumenunterschiede.

* Im Auszug vorgetragen auf der Tagung der Gesellschaft für Metallkunde in Goslar, September 1949.

¹ Bezuglich der Begriffe Isotypie, Homöotypie und Heterotypie vgl. den Bericht der Isomorphietagung. Die Chemie 57, 29 [1944].

² W. Hume-Rothery u. G. V. Raynor, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 174, 471 [1940].

³ U. Zwicker, Z. Metallk. (im Druck).

⁴ G. Grube, E. Oestreicher u. O. Winkler, Z. Elektrochem. 45, 776 [1939].

⁵ G. Grube u. O. Winkler, Z. Elektrochem. 45, 784 [1939].

⁶ E. Scheil, Z. Metallk. 34, 242 [1942].

Die Kurven wurden dadurch gewonnen, daß in Abhängigkeit vom prozentualen Volumenunterschied die Zahl der lückenlos mischbaren Paare aufgetragen wurde, deren Volumenunterschied in einem bestimmten Intervall liegt. Weder bei den Metallen noch bei

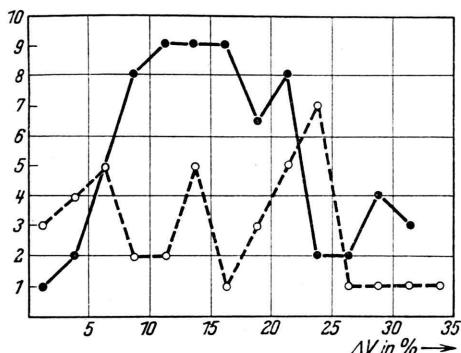


Abb. 1. Verteilungskurven binärer Systeme mit lückenlosen Mischkristallreihen in Abhängigkeit vom Volumenunterschied der Partner (— anorg. Salze, - - - Metalle).

den anorganischen Salzen wurde eine Unterscheidung zwischen den Mischungsgruppen gemacht. Für die Verteilungskurve der Metalle wurden 42, für die anorganischen Salze 68 Systeme benutzt. Obwohl es üblich und zweckmäßig ist, bei den Metallen die Atomradien miteinander zu vergleichen, wurden hier die Atomvolumina benutzt, um einen besseren Vergleich mit der Verteilungskurve der anorganischen Salze zu erzielen. Die letzteren andererseits mußten durch das Molvolumen gekennzeichnet werden, da in vielen Fällen die Gitterparameter noch nicht bestimmt worden sind. Der Höchstwert des Volumenunterschieds, bis zu dem noch lückenlose Mischkristalle auftreten, beträgt sowohl für Metalle als auch für anorganische Salze etwa 33 bis 35%. Das Maximum der Verteilung liegt für die Salze um 15% herum. Auf der Verteilungskurve der Metalle tritt ein Maximum nicht so deutlich in Erscheinung. Der Grund dafür dürfte darin zu suchen sein, daß die Zahl der zur Verfügung stehenden Paare zu gering ist, um den wahren Charakter der statistischen Verteilung zum Ausdruck zu bringen. Es ist aber zu bemerken, daß es über zwanzig noch nicht untersuchte Systeme gibt, in denen mit ziemlicher Sicherheit lückenlose Mischkristallreihen zu erwarten sind. Fast alle diese Systeme liegen mit ihren Volumenunterschieden in dem Bereich zwischen 10 und 25%.

⁷ Demnächst in Z. Metallkunde.

⁸ A. Münsler, Naturwiss. 35, 343 [1948]; Z. Naturforschg. 3a, 158 [1948], dort weitere Literatur.

Würde man diese Fälle hinzunehmen, dann würde die Verteilungskurve der Metalle in diesem Bereich zu größeren Werten verschoben und sich der Verteilungskurve der anorganischen Salze besser anpassen.

Ob bei einem bestimmten Volumenunterschied noch lückenlose Mischbarkeit auftritt, hängt u. a. auch von dem Absolutwert des Atom- bzw. Molvolumens und von elastischen Größen (Kompressibilität) ab, und zwar in der Weise, daß kleine Volumina und kleine Kompressibilitäten die Bildung lückenloser Mischkristalle stärker beeinträchtigen als große Volumina und große Kompressibilitäten⁷. So sind z. B. die Alkalimetalle Kalium und Cäsium mit einem Radienunterschied von 15,3% trotz der niedrigen Schmelztemperaturen lückenlos mischbar, während Kupfer und Silber mit einem Atomradienunterschied von 12,5% nur beschränkte Löslichkeit aufweisen. Die Alkalien zeichnen sich bekanntlich durch ihre großen Volumina und ihre großen Kompressibilitäten aus.

Es gibt eine Anzahl theoretischer Arbeiten, die mit Hilfe der statistischen Mechanik das Verhalten realer Lösungen untersuchen, die infolge der Volumenunterschiede der Partner vom Idealfall abweichen⁸. Es handelt sich in der Regel um hochmolekulare Stoffe. Auch die einfachsten Stoffe, die einatomigen Metalle, zeigen in ihrem gegenseitigen Verhalten Abweichungen vom Idealfall, wenn die Volumina der Partner verschieden sind. Über den Einfluß der Volumenunterschiede auf die Schmelzkurven lückenloser Mischkristalle soll die vorliegende Abhandlung berichten.

Schmelzpunktminimum binärer Mischkristalle

Bezüglich der Schmelzpunkte in lückenlosen Mischkristallreihen kann man drei Fälle unterscheiden. In Abb. 2 sind die entsprechenden Zustandsdiagramme

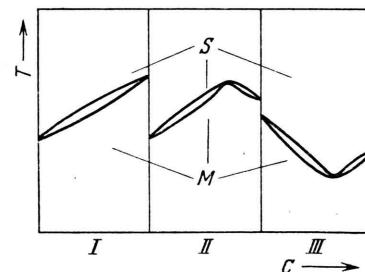


Abb. 2. Zustandsdiagramme binärer Systeme mit lückenloser Mischkristallbildung (T = Temperatur, c = Konzentration, S = Schmelze, M = Mischkristall).

schematisch dargestellt. Bei I steigt der Schmelzpunkt stetig an bis zur Schmelztemperatur der höher schmelzenden Komponente. Der Gehalt der höher schmelzenden Komponente ist im Mischkristall (M) stets größer als in der Schmelze (S). (Ideal oder nahezu idealer Fall.) Bei II durchlaufen die Schmelzpunkte ein Maximum. Dieser Fall ist nur sehr selten verwirklicht. Im Fall III liegt ein Minimum vor. Dieser letzte Typ ist sowohl bei metallischen Systemen als auch bei solchen mit anorganischen Salzen sehr verbreitet. Im folgenden wollen wir uns mit diesem Fall näher beschäftigen.

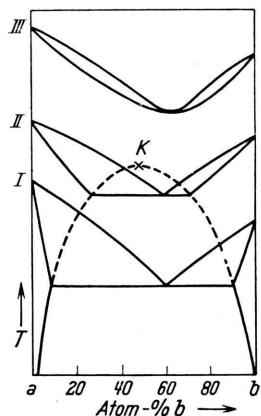


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Schmelzminimum und Entmischung binärer Mischkristalle (schematisch).

Man beobachtet in der Regel dann ein Minimum, wenn bei tieferen Temperaturen eine Entmischung des Mischkristalls eintritt. Der Zusammenhang zwischen Minimum und Mischungslücke lässt sich an Hand eines eutektischen Systems mit begrenzter Mischbarkeit anschaulich demonstrieren. In Abb. 3 sind drei Zustandsdiagramme übereinander gezeichnet. I stellt ein eutektisches System dar, wie man es sehr häufig vorfindet. Der Verlauf der Mischungslücke ist nach höheren Temperaturen durch Strichung angedeutet. Der kritische Punkt K liegt oberhalb der Schmelzpunkte der Mischungen. Verlagert sich nun die Mischungslücke nach tieferen Temperaturen, so wächst damit die Löslichkeit; bei weiterem Absinken der Mischungslücke kann diese sich schließlich völlig von der Schmelzkurve trennen, so daß der kritische Punkt K unterhalb der Soliduslinie zu liegen kommt. In Abb. 3 ist der Übersichtlichkeit halber die Mischungslücke festgehalten und die Schmelzkurven sind entsprechend nach höheren Temperaturen verschoben. Bei III ist der oben besprochene Fall mit Minimum erreicht.

Noch häufiger ist das Vorhandensein eines Minimums verknüpft mit der Existenz geordneter Phasen bei tieferen Temperaturen. Jedoch ist hier der Zusammenhang an dem Zustandsdiagramm nicht so wie im ersten Fall zu erkennen. Unter gewissen Voraussetzungen kann man aus den thermodynamischen Beziehungen einige Schlüsse ziehen, nach denen Schmelzminima auftreten müssen.

Es genügt hier, die freie Energie zu betrachten. Wir benutzen folgenden Ansatz für die freie Energie:

$$F' = F_a' x_a' + F_b' x_b' + W' - T S'$$

$$F'' = F_a'' x_a'' + F_b'' x_b'' + W'' - T S''$$

mit $S = -R(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$ = ideale Mischungsentropie. Die einfach gestrichenen Größen beziehen sich auf die Schmelze, die zweifach gestrichenen auf den Mischkristall. F_a bzw. F_b = freie Energie der reinen Komponenten a bzw. b. x_a bzw. x_b = Molenbrüche. W = Wärmetönung bei der Vermischung. Für endotherme Wärmetönungen ist W positiv gesetzt. Aus der Gleichgewichtsbedingung

$$dF'/dx_a' = dF''/dx_a''$$

für Schmelze und Mischkristall folgt für obigen Ansatz nach kleinen Umformungen

$$\ln \left(\frac{x_a'}{x_a''} \frac{x_b''}{x_b'} \right) = \frac{1}{RT} \left(\frac{dW''}{dx_a''} - \frac{dW'}{dx_a'} \right) + \frac{L_a}{RT_a} \left(\frac{T_a}{T} - 1 \right) - \frac{L_b}{RT_b} \left(\frac{T_b}{T} - 1 \right) \quad (1)$$

mit $F_a'' - F_a' = \frac{L_a}{T_a} (T_a - T)$

bzw. $F_b'' - F_b' = \frac{L_b}{T_b} (T_b - T)$.

$\frac{L_a}{T_a}; \frac{L_b}{T_b}$ = Schmelzentropien.

Da wir aus der Gleichung (1) nur ermitteln wollen, ob eine Schmelzpunkterhöhung oder -erniedrigung auf der Seite der beiden Komponenten auftritt, ist es erlaubt, die Schmelzentropien der beiden Partner gleichzusetzen, die im Falle lückenloser Mischbarkeit ja nicht sehr verschieden sind. Für Metalle setzen wir den Wert 2 [cal Grad⁻¹ Mol⁻¹] ein und erhalten

$$\ln \left(\frac{x_a'}{x_a''} \frac{x_b''}{x_b'} \right) = \frac{1}{RT} \left(\frac{dW''}{dx_a''} - \frac{dW'}{dx_a'} \right) + \frac{2}{RT} (T_a - T_b). \quad (2)$$

Es sind nun die beiden Fälle $x_a \ll 1$ und $x_b \ll 1$ zu diskutieren. Je nach dem Vorzeichen der rechten Seite von (2) ergibt sich für das Verhältnis der Molenbrüche in Schmelze und Mischkristall ein Wert größer oder kleiner 1, unter Berücksichtigung, daß die linke Seite von (2) in den zu betrachtenden beiden Extremfällen sich zu $\ln(x_a'/x_a'')$ bzw. $\ln(x_b''/x_b')$ vereinfacht. Für die Ausdrücke dW/dx ergibt sich die Anfangssteigung bei $x_a = 0$ und $x_b = 0$, die man in erster Näherung etwa dem vierfachen Wert der maximalen Wärmetönung W_m setzen kann. Bei einem einfachen Ausdruck für die Wärmetönung $W = Ax_a x_b$, der für reguläre Lösungen häufig zutrifft, gilt exakt $(dW/dx)_{x_a=0} = A = 4W_m$. Tritt ein Schmelzpunktminimum in der Solidus- und Liquiduskurve auf, dann muß auf der Seite der Komponente a $x_b' > x_b''$ und auf der Seite der Komponente b $x_a' > x_a''$ sein, entsprechend $\ln(x_a'/x_a'')$ positiv und $\ln(x_b''/x_b')$ negativ. Damit diese Bedingung erfüllt ist, muß bei positiver Wärmetönung, also endothermer Reaktion,

$$\left| \left(\frac{dW''}{dx_a''} \right)_{x_a \rightarrow 0} \right| > \left| \left(\frac{dW'}{dx_a'} \right)_{x_a \rightarrow 0} \right|$$

sein, wobei $|dW''/dx_a''|$ soviel größer als $|dW'/dx_a'|$ sein muß, daß der zweite Ausdruck rechts in Gl. (2) mit der Differenz der Schmelztemperaturen, der positiv und negativ sein kann, das Vorzeichen des ersten Ausdrucks rechts nicht wieder umkehrt. Bezuglich der maximalen Wärmetönungen im Falle endothermer Reaktion bedeutet das also, daß die Bildungswärme der Mischkristalle um einen genügend großen Betrag höher liegt als die Mischungswärme der Schmelze. Handelt es sich um eine exotherme Reaktion, demnach um negative Werte von W , dann muß umgekehrt

$$\left| \left(\frac{dW''}{dx_a''} \right)_{x_a \rightarrow 0} \right| < \left| \left(\frac{dW'}{dx_a'} \right)_{x_a \rightarrow 0} \right|$$

sein, wenn ein Schmelzminimum auftritt. In diesem Fall muß also der absolute Betrag der Bildungswärme W'' kleiner sein als der absolute Betrag der Mischungswärme W' . Bei der endothermen Wärmetönung tritt eine Mischungslücke mit oberem kritischem Punkt auf, exotherme Wärmetönung beobachtet man, wenn bei tieferen Temperaturen geordnete Phasen sich bilden.

In Abb. 4 sind die Verhältnisse graphisch dargestellt. In der oberen Bildhälfte ist der Verlauf der Wärmetönungen W' und W'' für den Fall endothermer Reaktion (Bildung einer Mischungslücke) wieder-

gegeben, in der unteren Hälfte für den Fall exothermer Reaktion (Bildung geordneter Phasen). In beiden Fällen ist die *Bildungswärme* W'' gegenüber der *Mischungswärme* W' in positiver Richtung, d. h. im Sinne eines endothermen Energieaufwandes, zu höheren Werten verschoben.

Ein solcher Energieaufwand tritt nun offenbar auf, wenn der Volumenunterschied der Komponenten groß ist, wobei angenommen wird, daß der Anteil der Wärmetonung, der von den Bindungskräften (a—b) herrührt, für die Schmelze und für den Mischkristall praktisch gleich groß ist. Daß größere Volumenunterschiede infolge der Verzerrung des Wirtsgitters auch einen größeren Energieaufwand bei der

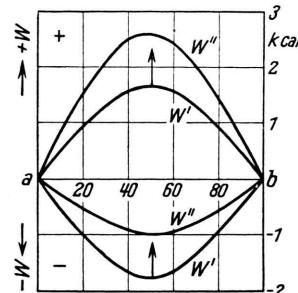


Abb. 4. Bildungs- W' und Mischungswärme W'' binärer Mischkristalle (schematisch, + endotherm, — exotherm).

Mischkristallbildung erfordern, liegt auf der Hand. Die Verteilungskurve in Abb. 1 steht in direktem Zusammenhang mit dieser Tatsache. Oberhalb eines bestimmten Volumenunterschiedes ist der Energieaufwand so groß, daß sich keine lückenlosen Mischkristalle mehr bilden können. Die Schmelze aber ist in solchen Fällen in der Regel noch lückenlos mischbar, da infolge der größeren Beweglichkeit der Atome in der Schmelze der Energieaufwand bei der Vermischung gegenüber dem bei der Mischkristallbildung beträchtlich kleiner ist. Bei großen Volumenunterschieden hat man also mit einer Überhöhung der Bildungswärme W'' zu rechnen, derzu folge ein Schmelzminimum auftritt, unabhängig davon, ob es sich um eine endotherme oder exotherme Reaktion handelt. Wie wir später sehen werden, steht das in bester Übereinstimmung mit dem Tatsachenmaterial. Es sei noch bemerkt, daß man den Energieanteil, der durch die Volumenunterschiede hervorgerufen wird, in grober Näherung berechnen kann⁷.

Ehe wir das Tatsachenmaterial unter diesem Gesichtspunkt betrachten, wollen wir ungeachtet der oben abgeleiteten thermodynamischen Beziehungen einen weiteren Einfluß auf den Verlauf der Schmelz-

kurven lückenloser Mischkristallreihen kennenlernen, der ebenfalls zu einem Schmelzminimum führt und dadurch bedingt ist, daß die höher schmelzende Komponente das größere Volumen hat. Selbstverständlich muß dieser Einfluß auch in den thermodynamischen Beziehungen seinen Ausdruck finden. Aus der statistischen Verteilung der Partner im Mischkristall ergibt sich dieser Einfluß unter Verwendung eines allerdings idealisierten Kristallmodells als eine einfache Konsequenz. Um diese Konsequenz im einzelnen abzuleiten, machen wir folgende Voraussetzungen:

1. Rein statistische Verteilung der Partner im Substitutionsmischkristall.
2. Keine Änderung der Elektronenkonzentrationen bzw. Elektronenkonfiguration.
3. Kurze Reichweite der atomaren Kräfte.

Diese Voraussetzungen bedeuten keine besonderen Einschränkungen, sondern sind in praktischen Beispielen weitgehend erfüllt.

Aus der statistischen Verteilung der Partner läßt sich die Zahl der (a—a), (b—b)- und (a—b)-Paare berechnen⁹, und zwar ist diese Zahl proportional x_a^2 ; x_b^2 und $2x_a x_b$. Bei verdünnten Lösungen ($x_b \ll 1$) — im folgenden betrachten wir nur solche — besteht der Mischkristall in der Hauptsache aus (a—a)-Paaren, die zu größeren Gruppen zusammengeschlossen sind. Diese Bezirke, die nur a-Partner enthalten, sind um so größer, je verdünnter die Lösung ist. Abb. 5c veranschaulicht an einem flächenhaften Modell diesen Sachverhalt. Etwa 10 Atom-% einer zweiten Atomsorte sind im Grundgitter gelöst. Man erkennt deutlich die nur aus a-Atomen bestehenden Bereiche. Sind nun die Volumina der Partner verschieden, so ändert sich das Volumen der Mischkristalle in der Regel praktisch linear mit kleinen Abweichungen im positiven oder negativen Sinne. Durch den Einbau einer größeren oder kleineren Komponente in das Wirtsgitter wird dieses in der Umgebung der eingebauten Fremdatome verzerrt. Diese Verzerrung bewirkt eine örtliche Änderung der Atomabstände, die sich je nach der Größe der eingebauten Fremdatome über mehrere Atomabstände erstrecken wird. Die dadurch bedingte Gitterstörung zerstört zwar die physikalische Periodizität^{9a} des Gitters, jedoch genügt die noch vorhandene geometrische Periodizität den Röntgenstrahlen zur Erzeugung von scharfen Interferenzlinien. Um die weiteren Überlegungen verständlicher zu machen, verteilen wir diese örtlichen Änderungen

gleichmäßig über das ganze Gitter derart, daß überall, also auch in den nur aus a-Atomen bestehenden Bezirken, der gleiche Gitterabstand vorliegt, der dann identisch ist mit dem röntgenographisch ermittelten. In Abb. 5 ist eine Gitteraufweitung in übertriebenem Maße dargestellt. Die Gitterkonstante der Komponente b (Abb. 5b) ist doppelt so groß wie die des Wirtsgitters (Abb. 5a). Der Mischkristall (Abb. 5c) besitzt eine Gitterkonstante mit einer mittleren, aber überall gleichen Größe.

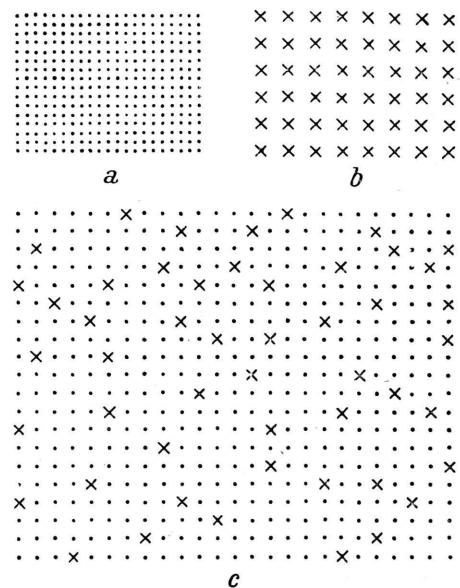


Abb. 5. Flächenhaftes Modell eines binären Mischkristalls.
a) Atomsorte a; b) Atomsorte b; c) 10% der Atomsorte b im Gitter von a gelöst.

Da nun durch den Einbau von Fremdatomen das Elektronengas der Wirkkomponente keine Änderung erfahren und ferner die Reichweite der atomaren Kräfte klein sein soll, betrachten wir die nur aus a-Atomen bestehenden Bezirke als selbständige Bereiche, die durch die Fremdatome zwar einer Aufweitung bzw. Kompression unterworfen sind, aber die Eigenchaften, wie sie in der reinen Komponente vorliegen, mehr oder weniger weitgehend beibehalten, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösung ist. Beziiglich des Schmelzpunktes hat das folgende Konsequenz. Betrachten wir die Komponente a unmittelbar unterhalb ihres Schmelzpunktes. Infolge der thermischen Ausdehnung wächst der Atomabstand mit der Temperatur und erreicht beim Schmelzpunkt einen maximalen Wert (d_s in Abb. 6). Oberhalb dieses maximalen Atomabstandes ist das Gitter nicht mehr stabil. Die Aufweitung des Gitters bis zu diesem

⁹ W. Heitler, Ann. Physik [4] 80, 629 [1926].

^{9a} M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen, S. 172 ff., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1941.

maximalen Atomabstand, die bei der reinen Komponente durch Temperaturerhöhung bewirkt wird, kann nun unterhalb des Schmelzpunktes auch durch Einbau einer größeren Komponente erfolgen. Wird also in das Wirtgitter a eine größere Komponente eingebaut, die eine Aufweitung hervorruft, dann kann in den nur aus a-Partnern bestehenden Bezirken schon bei kleinsten Zusätzen kurz unterhalb der Schmelztemperatur der für den Schmelzpunkt charakteristische Atomabstand überschritten werden. Demzufolge wird in diesen Bezirken das Kristallgitter zusammenbrechen und erst durch Temperaterniedrigung kann das Gitter wieder stabilisiert werden. Man sollte also erwarten, daß beim Einbau einer

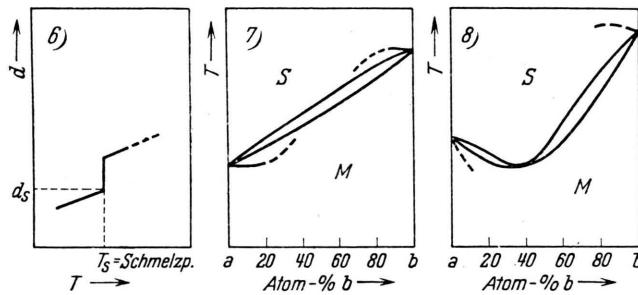


Abb. 6. Thermische Ausdehnung des Atomabstandes (schematisch, d = Atomabstand, T_S = Schmelzpunkt).

Abb. 7. Schmelzdiagramm binärer Mischkristalle mit idealem Verhalten (schematisch, M = Mischkristall, S = Schmelze).

Abb. 8. Schmelzminimum binärer Mischkristalle infolge Volumenunterschieds der Partner (schematisch).

Komponente mit größerem Volumen der Schmelzpunkt des Wirtgitters immer erniedrigt wird. Hat die Zusatzkomponente den tieferen Schmelzpunkt, dann sinkt die Schmelztemperatur der Mischkristalle stetig mit wachsendem Gehalt dieser Komponente. Hat aber die größere Komponente den höheren Schmelzpunkt, dann bildet sich ein Minimum.

Dieselben Überlegungen verlangen nun konsequenterweise, daß andererseits auf der Seite der höher schmelzenden, größeren Komponente ein Maximum auftreten sollte, da in diesem Fall das Grundgitter durch den Einbau der kleineren Komponente verkleinert wird und erst durch Temperaturerhöhung über den Schmelzpunkt hinaus zum Schmelzen gebracht werden könnte. Wie weiter unten gezeigt wird, kann sich aber ein solches Maximum nicht ausbilden.

Daß diese ganze Betrachtungsweise stark idealisiert ist, steht außer Zweifel. So sind z. B. das hohe Diffusionsvermögen und der lebhafte Platzwechsel in der Nähe des Schmelzpunktes als Folge der Atom-

schwingungen vollkommen außer acht gelassen. Wir müssen daher einige Einschränkungen machen.

Nach obigen Überlegungen sollte in einem System a—b, das eine ideale Lösung darstellt und dessen Partner gleiche Volumen besitzen, die Schmelzkurve auf der Seite der beiden Komponenten zunächst horizontal verlaufen, wie in Abb. 7 angedeutet. Andernfalls würde bei a durch Schmelzpunktserhöhung nach Einbau der Komponente b infolge der thermischen Ausdehnung der für den Schmelzpunkt charakteristische Atomabstand des Gitters von a überschritten, bei b aber würde durch Schmelzpunktterniedrigung infolge der eingebauten a-Atome der Grenzabstand im Gitter von b noch nicht erreicht; demzufolge sollte bei a der Grenzfall eines Minimums und bei b der eines Maximums eintreten. Das entspricht aber nicht den Tatsachen. Vielmehr ist gerade der stetige Anstieg der Schmelzpunkte von a nach b ein charakteristisches Merkmal für das ideale Verhalten einer Lösung. Die van't Hoff'sche Gleichung ist der thermodynamische Ausdruck dafür: $x' - x'' = L \Delta T / RT^2$. Demnach tritt der Volumeneffekt bei idealen Lösungen nicht in Erscheinung. (Die Volumenänderungen infolge der thermischen Ausdehnung sind hier auch außerordentlich klein.) Dasselbe wird auch für nahezu ideale Lösungen gelten, in denen die Komponenten nur wenig verschiedene Volumina besitzen.

Betrachten wir nun den andern Extremfall großer Volumenunterschiede. Aus den thermodynamischen Beziehungen war oben bereits abgeleitet worden, daß bei großen Volumenunterschieden mit einem Minimum zu rechnen ist, unabhängig davon, ob es sich um endotherme oder exotherme Reaktionen handelt und ob die höher schmelzende Komponente das größere oder kleinere Volumen hat (Abb. 8). Hat nun die höher schmelzende Komponente das größere Volumen, dann sollte darüber hinaus der oben abgeleitete Volumeneffekt wirksam sein, wonach bei a (vgl. Abb. 8) ein Minimum, bei b hingegen ein Maximum auftreten sollte. (In Abb. 8 gestrichelt angedeutet.) Demnach sind nun zwei Effekte wirksam, die bei b entgegengesetzt und bei a gleichgerichtet sind. Mit einem Maximum ist also unter diesen Umständen nicht zu rechnen, mit einem Minimum aber in verstärktem Maße.

Aus diesen Überlegungen sind nun folgende Schlüsse zu ziehen. Immer, wenn die höher schmelzende Komponente das größere Volumen hat, tritt ein Minimum auf, es sei denn, daß die Unterschiede der Volumina sehr klein sind und die Mischkristalle sich noch nahezu ideal verhalten. Hat die höher

Nr.	System a — b	Atom- Volumen [cm ³]		Schmelz- punkt [°C]		ΔV [%]	Bemerkungen
		V _a	V _b	T _a	T _b		
1	Fe — Cr	7,05	7,18	1530	1900	1,8	FeCr
2	Co — Fe	6,79	7,05	1490	1530	3,7	FeCo
3	Ni — Fe	6,60	7,05	1452	1530	6,4	FeNi ₃
4	Cu — Mn	7,12	7,63	1083	1243	6,7	Entmischung
5	Fe — V	7,05	8,4	1530	1715	16,1	FeV
6	Fe — Pd	7,05	8,88	1530	1557	20,6	FePd ₃
7	Ni — V	6,60	8,4	1452	1715	21,4	Entmischung
8	Fe — Pt	7,05	9,03	1530	1773	21,9	FePt
9	Co — Pd	6,79	8,88	1490	1557	23,4	
10	Ti — Zr	10,7	13,97	1800	1860	23,4	
11	Cr — Mo	7,18	9,39	1900	2622	23,5	geord. Phase? Entmischung
12	Cr — W	7,18	9,53	1900	3370	24,5	
13	Co — Pt	6,79	9,03	1490	1773	24,8	
14	Ni — Pd	6,60	8,88	1452	1557	25,7	
15	Ni — Pt	6,60	9,03	1452	1773	26,9	
16	γ -Mn — Co	8,05	6,79	1243	1490	15,7	
17	γ -Mn — Ni	8,05	6,60	1243	1452	18,0	
18	Rb — K	56,2	45,5	39	63,5	19,0	
19	Cs — Rb	71,0	56,2	28,5	39	20,8	
20	Sb — As	18,2	13,1	630	830	28,0	
21	Au — Cu	10,2	7,1	1063	1083	30,3	AuCu ₃ : AuCu Entmischung
22	Au — Ni	10,2	6,6	1063	1452	35,4	
23	Cs — K	71,0	45,5	28,5	63,5	36,0	

Tab. 1. Systeme mit Minimum.

schmelzende Komponente das kleinere Volumen, ist mit einem Minimum nur dann zu rechnen, wenn der Volumenunterschied sehr groß ist. In Systemen ohne Minimum besitzt die höher schmelzende Komponente stets das kleinere Volumen. Diese Folgerungen stehen in bester Übereinstimmung mit dem Tatsachenmaterial. Die wenigen, scheinbaren Ausnahmefälle bilden keinen Widerspruch gegenüber dieser Regel. Aus dieser Übereinstimmung ist weiterhin zu folgern, daß auf Grund der oben, an einem stark idealisierten Kristallmodell angestellten, qualitativen Betrachtungen in Mischkristallen von Partnern mit unterschiedlichem Volumen tatsächlich neben den eigentlichen Bindungskräften (a—b) noch zusätzliche Kräfte vorwiegend elastischer Art auftreten, die einen maßgebenden Einfluß auf die Bildungswärme und die Schmelztemperaturen ausüben.

Legierungen

Wir wollen zunächst die metallischen Systeme unter diesem Gesichtspunkt betrachten. Wir haben dabei zwei Gruppen zu unterscheiden: die Systeme mit Minimum und solche ohne Minimum. Um eine Vorstellung zu geben über den tatsächlichen Verlauf der Solidus- und Liquiduslinien in Realfällen lückenloser

Mischkristallbildung sowie über Temperatur und Lage der Minima sind in Abb. 9 alle bis jetzt untersuchten Metallsysteme wiedergegeben, die lückenlos oder nahezu lückenlos mischbar sind und deren höher schmelzende Komponente den größeren Atomradius hat. In all diesen Fällen treten mehr oder weniger ausgeprägte Minima auf. In manchen Systemen sind die Gleichgewichtskurven noch nicht genau bestimmt worden (in Abb. 9 gestrichelt gezeichnet), jedoch sind Temperatur und Zusammensetzung des Minimums einwandfrei ermittelt. Die näheren Angaben finden sich in Tab. 1. In allen Tabellen sind die Systeme nach wachsendem Volumenunterschied geordnet. Dieser ist in Prozenten, bezogen auf das größere Volumen, angegeben. Die Komponente mit dem höheren Schmelzpunkt ist stets mit b bezeichnet. In der Tab. 1 ist — soweit bekannt — unter Bemerkungen angegeben, ob Überstrukturphasen oder Mischungslücken vorliegen. In der Mehrzahl der Fälle treten Überstrukturen auf. Im unteren Teil der Tab. 1 sind die noch übrigen Systeme zusammengestellt, in denen ebenfalls ein Schmelzminimum auftritt, die höher schmelzende Komponente aber das kleinere Volumen besitzt. Bemerkenswert ist, daß die Zahl dieser Fälle (Nr. 16—23) wesentlich kleiner ist als die Zahl der obigen Fälle (Nr. 1—15), daß ferner diese Systeme

Nr.	System a — b	Atom- Volumen [cm ³]		Schmelzpunkt [°C]		ΔV [%]
		V _a	V _b	T _a	T _b	
1	Ag — Au	10,28	10,22	961	1063	0,6
2	Pt — Ir	9,03	8,53	1773	2454	5,5
3	Pd — Rh	8,88	8,3	1557	1966	6,5
4	Cu — Ni	7,12	6,60	1083	1452	7,3
5	Pt — Rh	9,03	8,3	1773	1966	8,1
6	Au — Pt	10,22	9,03	1063	1773	11,6
7	Au — Pd	10,22	8,88	1063	1557	13,1
8	Ag — Pd	10,28	8,88	961	1557	13,6
9	Bi — Sb	21,3	18,2	271	630	14,5
10	Mo — W	9,39	9,53	2622	3370	1,5
11	Pd — Pt	8,88	9,03	1557	1773	1,7
12	Ni — Co	6,60	6,79	1452	1490	2,8
13	Cd — Mg	13,0	14,0	321	650	7,1
14	Cu — Pd	7,12	8,88	1083	1557	19,8
15	Cu — Pt	7,12	9,03	1083	1773	21,2

Tab. 2. Systeme ohne Minimum.

unter den gesamten Systemen (vgl. Abb. 1) den größten Volumenunterschied zeigen. Der kleinste Wert beträgt etwa 16 %.

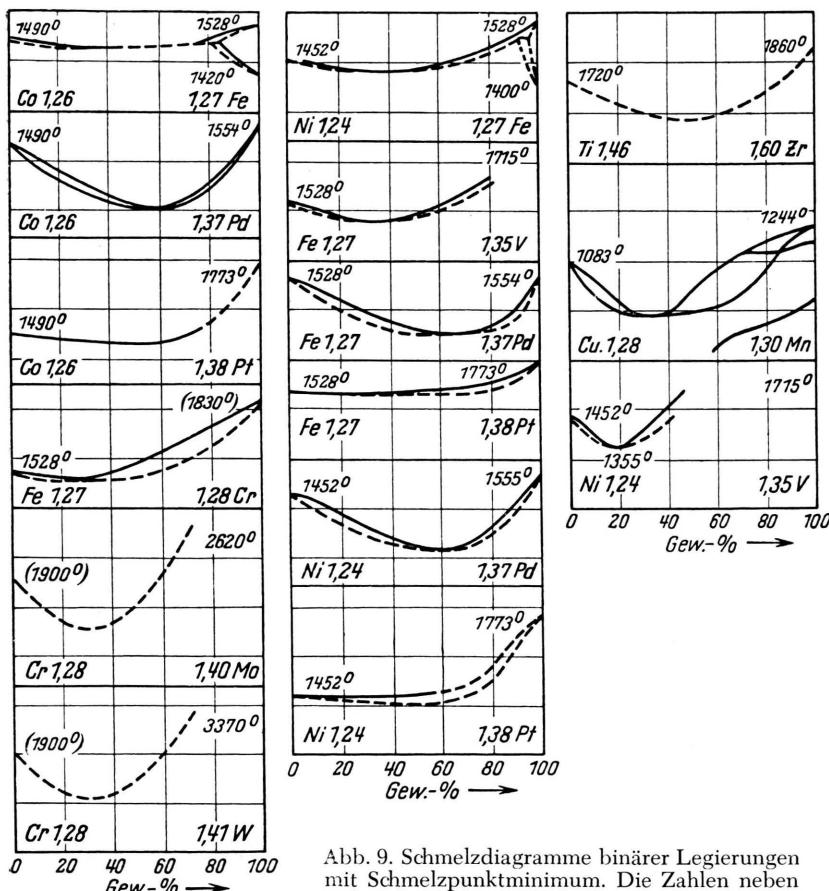


Abb. 9. Schmelzdiagramme binärer Legierungen mit Schmelzpunktminimum. Die Zahlen neben den Symbolen sind die Atomradien in Å.

Bei den Systemen ohne Minimum sollte man nun entsprechend erwarten, daß die höher schmelzende Komponente stets das kleinere Atomvolumen besitzt. Tab. 2 enthält alle bis jetzt untersuchten Systeme ohne Minimum. Sie bestätigt tatsächlich die Erwartung. In den Fällen Nr. 1—9 hat das höher schmelzende Metall den kleineren Atomradius. Nur in den Systemen Nr. 10—15 hat das höher schmelzende Metall das größere Volumen. Es handelt sich also scheinbar um Ausnahmen. Wir wollen uns im folgenden etwas näher mit diesen Systemen beschäftigen, und es wird sich zeigen, daß sie in Wirklichkeit keine Ausnahmen darstellen.

Die in den Tabellen angegebenen Atomvolumina sind die Werte bei Zimmertemperatur. Genau genommen muß man die Werte beim Schmelzpunkt betrachten. Im System Mo-W Nr. 10 ist der Volumenunterschied sehr klein. Infolge des doppelt so großen Ausdehnungskoeffizienten von Mo hat dieses aber beim Schmelzpunkt ein etwas größeres Volumen als Wolfram, so daß dieses System eigentlich zu der oberen Gruppe der Tab. 2 gehört. In allen übrigen Fällen bringt die thermische Ausdehnung keine nennenswerten Änderungen und ist daher zu vernachlässigen. Im System Ni-Co hätte man ein Minimum erwarten können. Nun ist aber der Volumenunterschied (2,8 %) so gering, daß die Mischkristalle noch als nahezu ideale Lösung anzusprechen sind. Wie oben erwähnt, ist in solchen Fällen mit keinem Minimum zu rechnen. Um den experimentellen Befund zu überprüfen, wurden auf der Ni-Seite eigene Schmelzversuche angestellt. Es wurde entsprechend den früheren Ergebnissen kein Minimum beobachtet. Bei 5 % Co ist der Schmelzpunkt um knapp 1° gestiegen. Zu dem gleichen Typ gehört auch das System Pd-Pt (Nr. 11, Tab. 2) mit einem Volumenunterschied von 1,7 %. Die Schmelzpunkte dieses Systems sind noch nicht bestimmt worden, aus der Konzentrationsverteilung in den Schichtkristallen rasch erstarrter Proben hat

man geschlossen, daß kein Minimum vorliegt¹⁰. Aus diesem Befund darf man vielleicht den Schluß ziehen, daß bis zu einem Atomvolumenunterschied von etwa 3% noch kein Minimum auftritt, wenn das höher schmelzende Metall das größere Volumen hat und die oben geforderten Bedingungen erfüllt sind.

Das System Cd-Mg (Nr. 13, Tab. 2) mit einem Volumenunterschied von 7,1% bildet ebenfalls keine Ausnahme. H u m e - R o t h e r y², der die lückenlose Mischkristallreihe in diesem System feststellen konnte, hat auch die Gitterkonstanten über den ganzen Konzentrationsbereich mittels Heißaufnahmen bei 310° mit großer Genauigkeit bestimmt. Aus den Gitterkonstanten sind vom Verf. die Atomvolumina der Mischkristalle berechnet und in ein Diagramm eingetragen worden (Abb. 10). Es ist nicht zu verken-nen, daß das Atomvolumen der Mischkristalle ein Minimum durchläuft. Durch Zusatz von Mg zu Cd nimmt zwar die a-Achse von Cd zu, die c-Achse aber in stärkerem Maße ab. Mg bewirkt also eine Er-höhung der Packungsdichte, die ja beim Cd nicht un-erheblich von der dichtesten Kugelpackung abweicht. Infolge der Volumenverkleinerung steht nun einer Schmelzpunkterhöhung der Cd-reichen Mischkristalle nichts im Wege.

Die beiden letzten Systeme, Cu-Pd und Cu-Pt (Tab. 2), fallen mit ihren großen Volumenunterschie- den ganz aus dem Rahmen heraus, und doch dürften sie, wie sich erweisen wird, den Volumeneffekt durch-aus bestätigen. Eine Verkleinerung des Volumens durch Zusatz der größeren Pd- bzw. Pt-Atome, wie beim Cd, tritt hier nicht ein. Nach L i n d e¹¹ liegen die Gitterkonstanten der Reihe Cu-Pd sogar etwas oberhalb der Vegardschen Geraden. Im System Cu-Pt liegen Röntgenuntersuchungen nur an den Überstrukturphasen Cu₃Pt und CuPt¹² vor. Um zu prüfen, ob in den Cu-reichen Mischkristallen ebenfalls eine Gitter-aufweitung eintritt, wurden einige Rückstrahlau-fnahmen mit CoK α -Strahlung an Cu-Pt-Legierungen gemacht. Die Gitterkonstante des verwendeten Elek-trolytkupfers ergab sich zu $a = 3,6066 \pm 0,001 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Die Gitterkonstante einer Probe mit 7,5 Atom-% Pt, die noch unterhalb des Existenzbereiches der geordneten Phase Cu₃Pt liegt und $1/2$ Stunde bei 1000° homogenisiert war, beträgt $a = 3,635 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Dieser Wert weicht mit 0,15% im Sinne einer Volumenver-

¹⁰ G. T a m m a n n u. H. J. R o c h a, Festschrift zum 50jährigen Bestehen der Platin-schmelze G. Siebert, Hanau, S. 309, Hanau 1931.

¹¹ I. O. L i n d e , Ann. Physik [5] 15, 249 [1932].

größerung von der Vegardschen Geraden ab. Den-selben Prozentsatz der Abweichung erreicht auch die entsprechende Cu-Pd-Legierung. Die beiden Systeme verhalten sich also in bezug auf das Volumen analog.

Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß in diesen bei-den Systemen die Bedingung 2, keine Änderung der Elektronenkonzentration, nicht mehr erfüllt ist. Unter anderen Untersuchungen zeigen insbesondere die magnetischen Messungen der Suszeptibilität¹³, daß Pd- und Pt-Atome in die Cu-, Ag- und Au-reichen Mischkristalle als nullwertige Atome eingebaut werden. Wir wollen die Systeme Cu-Pd und Au-Pd etwas näher betrachten. In bezug auf zahlreiche chemische

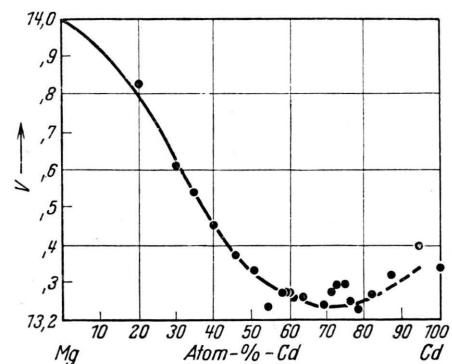


Abb. 10. Atomvolumen V der Mg-Cd-Mischkristalle bei 310° C.

und physikalische Eigenschaften verhalten sich Au und Cu sehr ähnlich. Der Verlauf der Atomsuszeptibili-täten in diesen beiden Systemen ist völlig analog (Abb. 11). Der Diamagnetismus von Au und Cu bleibt bis etwa 40 Atom-% Pd erhalten, erst oberhalb dieser Zusammensetzung steigt die Suszeptibili-tät rasch an zu dem hohen paramagnetischen Wert des Pd. In Abb. 11 befinden sich über den Diagrammen der Suszeptibilitäten die entsprechenden Zu-standsdiagramme. Im System Au-Pd ist ein Zusam-menhang zwischen Schmelztemperatur und Atomsuszeptibilität deutlich zu erkennen. Bis 40 Atom-% Pd steigt die Schmelztemperatur steil an, von 40 bis 100 Atom-% nur schwach. Die beiden physikalischen Eigenschaften verhalten sich also in bezug auf ihre Änderung mit der Konzentration gerade umgekehrt. Der Einbau nullwertiger Pd-Atome und die damit verknüpfe Verringerung der Elektronenkonzentra-tion sind offenbar für den steilen Anstieg der Schmelz-

¹² I. O. L i n d e u. G. B o r e l i u s , Ann. Physik [4] 84, 747 [1928].

¹³ E. V o g t , Ann. Physik 14, 1 [1932]; B. S v e n-s o n , Ann. Physik 14, 669 [1932].

temperatur verantwortlich zu machen. Das höher schmelzende Pd hat das kleinere Volumen (vgl. Tab. 2), so daß einer Temperaturerhöhung nichts im Wege steht.

Im System Cu-Pd sollte man zunächst den gleichen Verlauf der Schmelzkurve erwarten. Der starken Schmelzpunkterhöhung wirkt aber ohne Zweifel der oben betrachtete Volumeneffekt entgegen, so daß auf der Cu-Seite die Schmelzpunkte nur langsam ansteigen. Die Wirkung des Elektronengases scheint aber zu überwiegen, da es nicht mehr zur Ausbildung eines

System	$\Delta V [^{\circ}/\text{mol}]$	System	$\Delta V [^{\circ}/\text{mol}]$
Fe — Rh	14,0	Hf — Nb	15,8
Co — Rh	18,9	V — Nb	22,7
Ni — Rh	20,0	V — Ta	23,0
Fe — Ir	16,2	V — Mo	10,9
Co — Ir	21,0	V — W	12,5
Ni — Ir	22,0	Ti — Cr	35,3
Ti — Hf	16,8	Nb — Cr	33,3
Ti — V	16,6	Ta — Cr	33,6

Tab. 3. Systeme, für die ein Schmelzpunktminimum zu erwarten ist.

Schmelzpunkt (1554°) und eine größere Gitterkonstante ($3,883 \text{ \AA}$). Die Mischkristalle haben ein ausgeprägtes Schmelzpunktminimum, das ganz in der Nähe der Verbindung liegt. Im System Li-Mg reicht die Mischbarkeit von 0 bis 70 Atom-% Mg¹⁵. Obwohl Mg einen größeren Atomradius hat, steigt die Schmelztemperatur der Li-reichen Mischkristalle an. Die Messung der Gitterkonstante von Grube und Mitarb.¹⁵ innerhalb der Mischkristallreihe zeigt aber deutlich, daß durch Zusatz von Mg zu Li die Gitterkonstante abnimmt. Bei etwa 64 Atom-% Mg ist erst die Gitterkonstante von Li wieder erreicht.

Wie schon eingangs betont, gibt es eine Reihe noch nicht untersuchter Systeme, die nach Scheil⁶ mit großer Wahrscheinlichkeit lückenlos mischbar sind, und unter diesen solche, die dem Volumeneffekt zu folge ein Minimum besitzen sollten. In Tab. 3 sind alle die Metallpaare zusammengestellt, für die ein Minimum zu erwarten ist.

Die am Ende der Tab. 3 stehenden Systeme mit Cr besitzen sehr große Volumenunterschiede, die etwa dem Grenzwert entsprechen (vgl. Abb. 1). Es ist nicht ausgeschlossen, daß in diesen Systemen im Falle endothermer Reaktion keine lückenlose Mischkristallreihen mehr vorliegen, sondern Eutektika, die sich den Erläuterungen zu Abb. 3 entsprechend bilden könnten. In den Systemen Zr-Nb und Zr-Ta mit ihren relativ großen Volumenunterschieden (22,9 bzw. 22,4%) ist ebenfalls ein Minimum zu erwarten, obwohl die höher schmelzenden Komponenten kleinere Volumina besitzen. Andererseits werden die Metalle Rh und Ir trotz des größeren Ir-Atoms vermutlich kein Schmelzminimum bilden, da der Volumenunterschied nur 2,6% beträgt und dieses Paar sich nahezu ideal verhalten wird.

¹⁴ G. Grube u. R. Knabe, Z. Elektrochem. **42**, 793 [1936].

¹⁵ G. Grube, H. v. Zeppelin u. H. Bumm, Z. Elektrochem. **40**, 160 [1934].

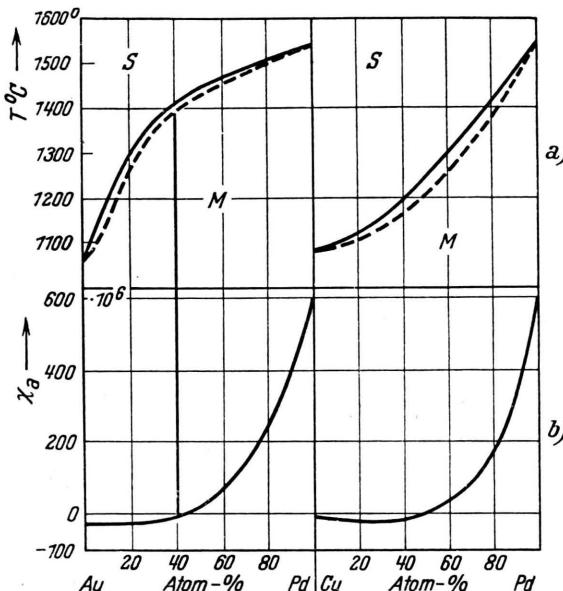


Abb. 11. a) Schmelzpunkte (S = Schmelze, M = Mischkristall) und b) Atomsuszeptibilitäten χ_a der Au-Pd- und Cu-Pd-Mischkristalle.

Minimums kommt. Die Elektronen des Elektronengases sind bekanntlich über das ganze Gitter verschmiert. Aus diesem Grunde ist es verständlich, daß bei verdünnten Mischkristallen auch die nur aus der Wirtkomponente bestehenden Bezirke dem Einfluß unterliegen, der durch Änderung im Elektronengas hervorgerufen wird. Im System Cu-Pt werden die Verhältnisse ähnlich gelagert sein.

Zwei Systeme seien noch angeführt, in denen zwar keine lückenlose, aber doch eine weitreichende Mischkristallreihe vorliegt. Die Metalle Pd und Cr bilden von 0 bis 60 Atom-% Cr Mischkristalle. Der Grenzmischkristall entspricht der Zusammensetzung Pd_2Cr_3 . Nach Grube und Mitarb.¹⁴ hat diese Verbindung einen Schmelzpunkt von 1398° und eine Gitterkonstante $a = 3,8375 \text{ \AA}$. Pd hat einen höheren

Nr.	System a — b	Molvolumen [cm ³]		ΔV [%]	Schmelzpunkt [°C]		Minimum	
		V _a	V _b		T _a	T _b	Mol-% b	Temp. °C
1	SrCl ₂ — BaCl ₂	51,8	53,9	3,9	870	955	30	848
2	AsJ ₃ — SbJ ₃	96,6	102,5	5,8	140,7	170,3	30	135
3	AgBr — NaBr	29,7	32,5	7,3	419	748	1	419
4	CdCl ₂ — CaCl ₂	45,2	50,0	9,6	565	770	15	545
5	Ag ₂ SO ₄ — K ₂ SO ₄	57,7	65,4	11,8	651	1076	10	642
6	CdCl ₂ — CdBr ₂	45,2	52,3	13,6	563	567	60	551
7	CuCl — CuBr	24,0	30,4	13,7	419	480	30	408
8	SbBr ₃ — SbJ ₃	87,1	102,5	15,1	93	165	70	55
9	MnCl ₂ — CaCl ₂	42,3	50,0	15,4	650	772	35	583
10	CaCl ₂ — SrCl ₂	50,0	—	16	772	872	35	648
11	Na ₂ CrO ₄ — K ₂ CrO ₄	59,4	71,0	16,3	792	976	26	752
12	SbCl ₃ — SbBr ₃	72,6	87,1	16,6	73	93	85	84
13	CuBr — CuJ	27,8	33,7	17,5	480	590	30	443
14	Na ₂ SO ₄ — K ₂ SO ₄	53,5	65,4	18,2	883	1076	20	830
15	SrF ₂ — BaF ₂	29,2	36,0	18,9	1260	1280	50	1080
16	Ag ₂ SO ₄ — Li ₂ SO ₄	40,0	49,7	19,5	651	843	60	570
17	LiJ — AgJ	33,0	41,4	20,3	440	546	20	422
18	TlCl — CsCl	34,1	42,2	21,0	429	639	25	390
19	LiBr — NaBr	25,1	32,5	21,7	552	748	20	525
20	HgBr ₂ — HgJ ₂	46,5	72,5	22,0	236	255	45	217
21	NaJ — KJ	40,9	53,5	22,4	660	693	40	586
22	SnBr ₄ — SnJ ₄	107,5	138,8	22,5	29,2	145,3	22,5	19,4
23	LiCl — NaCl	20,5	26,9	23,8	614	819	27	552
24	NaBr — KBr	32,5	43,2	25,8	748	757	50	644
25	NaNO ₂ — KNO ₂	31,8	44,4	27,4	284	387	30	230,5
26	NaCN — KCN	30,0	41,9	28,4	561,7	622	45	500
27	Na ₂ CO ₃ — K ₂ CO ₃	42,8	60,3	29,0	854	896	45	704
28	AgBr — AgJ	28,9	41,4	30,2	472	552	28	378
29	NaOH — KOH	18,8	27,4	31,4	318,4	360	50	185
30	Li ₂ SO ₄ — Na ₂ SO ₄	40,0	53,5	25,2	843	883	40	601
31	NaAsO ₃ — KAsO ₃	—	—	—	615	650	45	496
32	Na ₄ As ₂ O ₇ — K ₄ As ₂ O ₇	—	—	—	850	996	30	528
33	Na ₃ AsO ₄ — K ₃ AsO ₄	87,4	—	—	1260	1310	35	1156
34	Na ₂ Cr ₂ O ₇ — K ₂ Cr ₂ O ₇	—	109	—	780	978	25	740
35	Na ₂ MoO ₄ — K ₂ MoO ₄	—	—	—	688	926	20	660
36	Na ₄ P ₂ O ₇ — K ₄ P ₂ O ₇	108,6	—	—	994	1090	35	875
37	Na ₂ WO ₄ — K ₂ WO ₄	70,4	—	—	694	921	25	630
38	K ₂ Cr ₅ O ₇ — K ₃ W ₂ O ₇	51,5	—	—	398	555	15	384
39	KSCN — RbSCN	51,5	—	—	179	195	40	171
40	TlBr — TlCl	37,6	34,1	9,3	426	481	60	411
41	AgBr — AgCl	28,9	25,8	10,7	422	451	35	413
42	CsCl — KCl	42,2	37,5	11,1	646	790	35	616
43	AgJ — CuJ	41,4	36,0	13,1	555	602	50	500
44	KBr — KCl	43,2	37,5	13,2	748	781	46	716
45	HgBr ₂ — HgCl ₂	46,5	—	15,0	222	265	30	215
46	AgBr — LiBr	29,7	25,1	15,5	419	556	—	—
47	NaBr — NaCl	32,1	26,9	15,9	748	800	30	731
48	LiBr — LiCl	25,1	20,5	18,2	549	607	22	522
49	KJ — KBr	53,2	43,2	18,8	680	748	45	597
50	NaJ — NaBr	40,9	32,1	21,6	670	748	32	636
51	Na ₂ WO ₄ — Na ₂ SO ₄	70,4	53,5	24,0	698	888	30	662
52	KCl — NaCl	37,4	26,9	28,0	775	798	50	663
53	KJ — KCl	53,2	37,5	29,5	680	774	46	600
54	BaF ₂ — CaF ₂	36,3	24,8	31,7	1353	1403	50	1277
55	Na ₂ MoO ₄ — Na ₃ SO ₄	—	53,5	—	688	892	30	680
56	KBO ₂ — NaBO ₂	—	—	—	947	966	55	850
57	K ₂ MoO ₄ — K ₃ SO ₄	—	65,0	—	926	1066	20	920
58	CsCl — RbCl	—	43,8	—	646	726	15	635
59	BaBr ₂ — BaCl ₂	—	53,9	—	880	960	10	870
60	CaBr ₂ — CaCl ₂	—	50,0	—	760	780	40	740

Tab. 4. Systeme mit Minimum.

Nr.	System a — b	Molvolumen [cm ³]		ΔV [%]	Schmelzpunkt [°C]	
		V _a	V _b		T _a	T _b
1	SnCl ₂ — PbCl ₂	48,0	47,6	0,8	250	495
2	MnCl ₂ — MgCl ₂	42,3	41,1	2,8	650	712
3	NH ₄ NO ₃ — TlNO ₃	—	—	5,4	165	205
4	SnCl ₄ — TiCl ₄	114,2	107,8	5,6	- 36,2	- 24,8
5	CdCl ₂ — MnCl ₂	45,3	42,3	6,5	568	650
6	Ag ₂ SO ₄ — Na ₂ SO ₄	57,7	53,5	7,3	651	883
7	CdCl ₂ — MgCl ₂	45,3	41,1	9,2	563	711
8	HgJ ₂ — CdJ ₂	72,3	65,4	9,5	253	377
9	K ₂ CrO ₄ — K ₂ SO ₄	72,5	65,4	9,8	971	1072
10	Na ₂ CrO ₄ — Na ₂ SO ₄	59,5	53,5	10,1	792	885
11	KOH — KF	27,4	24,5	10,6	380	857
12	β -NH ₄ Cl — KCl	42,2	37,4	11,4	530	776
13	NH ₄ SCN — KSCN	58,2	51,5	11,5	146	179
14	KCN — KCl	42,8	37,4	12,6	622	775
15	β -CsCl — RbCl	48,9	42,4	13,3	629	722
16	PbBr ₂ — PbCl ₂	55,5	47,6	14,2	370	496
17	RbCl — KCl	43,8	37,4	14,6	726	790
18	CdJ ₂ — CdBr ₂	65,4	52,4	19,9	385	567
19	K ₂ WO ₄ — K ₂ SO ₄	—	65,4	—	894	1072
20	K ₂ WO ₄ — K ₂ CrO ₄	—	—	—	894	971
21	K ₂ WO ₄ — K ₂ MoO ₄	—	—	—	894	926
22	K ₂ MoO ₄ — K ₂ CrO ₄	—	—	—	926	978
23	Ra(AsO ₄) ₂ — Ra(PO ₄) ₂	—	—	—	1042	1098
24	Ra(VO ₄) ₂ — Ra(AsO ₄) ₂	—	—	—	916	1042
25	Ra(VO ₄) ₂ — Ra(PO ₄) ₂	—	—	—	916	1098
26	Rb(VO ₄) ₂ — Rb(AsO ₄) ₂	—	—	—	990	1146
27	Rb(VO ₄) ₂ — Rb(PO ₄) ₂	—	—	—	990	1156
28	Rb(AsO ₄) ₂ — Rb(PO ₄) ₂	—	—	—	1140	1156
29	AsBr ₃ — SbBr ₃	86	87,1	1,3	31	90
30	PbCl ₂ — SrCl ₂	47,6	51,9	8,2	445	872
31	PbCl ₂ — BaCl ₂	47,6	53,9	11,7	445	960
32	TlCl — KCl	34,1	37,4	8,8	429	776
33	TlCl — RbCl	34,1	43,8	22,2	429	716
34	Al ₂ O ₃ — Cr ₂ O ₃	25,6	29,2	12,5	2045	2275
35	FeO — MnO	11,9	13,2	10	1410	1585

Ra = PbF₂ · 3Pb; Rb = PbCl₂ · 3Pb

Tab. 5. Systeme ohne Minimum.

Betrachtet man die zahlreichen metallischen Systeme, die auf der Seite der Komponenten nur beschränkte Mischkristallbildung aufweisen, ebenfalls unter diesem Gesichtspunkt, dann zeigt sich, daß der Volumeneffekt, von einigen Ausnahmen abgesehen, auch hier wirksam ist. Der Effekt verlangt hier, daß die Mischkristalle nur dann zu einer peritektischen Reaktion führen können, wenn die gelösten Atome kleiner sind oder wenn trotz Einbaus größerer Atome das Volumen abnimmt wie in den oben besprochenen Fällen. Beispiele letzterer Art sind die Systeme Ag-Zn, Au-Zn, Pb-Ca, Tl-Ca. In all diesen Diagrammen treten Verbindungen mit starker Volumenkontraktion auf.

Anorganische Salze

In Anbetracht dessen, daß die Bildungsbedingungen für feste Lösungen der Metalle und anorganischer

Salze weitgehend übereinstimmen, ist es nicht verwunderlich, daß auch bei den letzteren der Volumeneffekt in Erscheinung tritt. Die in Tab. 4 u. 5 aufgeführten Systeme sind dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker und dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein entnommen. Bezuglich der Literaturangaben sei daher auf diese Werke verwiesen. Die bis jetzt bekannten Systeme sind nahezu vollständig berücksichtigt, um an einem möglichst umfangreichen Material die Prüfung des Volumeneffektes vollziehen zu können. Die Silikatsysteme sowie einige andere, deren Komponenten nicht die gleiche Atomzahl haben, wie K₂SO₄ - K₂CO₃, CdBr₂ - CuBr usw., wurden nicht in die Tabellen aufgenommen. Bei den zuletzt genannten ist eine lückenlose Reihe von Mischkristallen sehr unwahrscheinlich. Diese Systeme müß-

ten überprüft werden. Die Molvolumina wurden teils aus den pyknometrischen Dichten, teils aus den Röntgendichten berechnet. Soweit die Gitterparameter bekannt sind, wurden ausschließlich diese zur Berechnung des Volumens benutzt. In manchen Fällen treten erhebliche Abweichungen zwischen der pyknometrischen und der Röntgendiffektion auf, sowohl im positiven als auch im negativen Sinne. Aus diesem Grunde können die Volumenwerte, die lediglich aus der pyknometrischen Dichte berechnet wurden, mitunter mit nicht unerheblichen Fehlern behaftet sein. Unsere mehr qualitativen Betrachtungen werden dadurch aber nicht beeinträchtigt.

Von vielen Salzen sind weder die Gitterkonstanten noch die Dichten gemessen worden. Es konnte aber mittels der bekannten Ionenradien eindeutig festgestellt werden, welche Komponente das größere oder kleinere Volumen hat.

Ein Überblick über die Tab. 4 und 5 vermittelt sofort den Eindruck, daß auch bei den anorganischen Salzen die Bedingung der chemischen Verwandtschaft der Partner von großer Bedeutung für die Bildung lückenloser Mischkristallreihen ist. Entweder wechselt das Anion bei festgehaltenem Metallion in der Mischung, oder umgekehrt. Dabei erfolgt der Wechsel sowohl für die Anionen als auch für die Kationen in der Regel innerhalb der betreffenden Gruppe des Periodischen Systems.

In Tab. 4 sind zunächst wieder die Systeme untergebracht, die ein Schmelzminimum aufweisen. Es ist ebenfalls unterschieden zwischen solchen Paaren, bei denen die höher schmelzende Komponente das größere Molvolumen hat (Nr. 1—39) und solchen, bei denen die höher schmelzende Komponente das kleinere Molvolumen hat (Nr. 40—60). In beiden Gruppen geht die Reihenfolge nach wachsendem Volumenunterschied. Auch hier ist bemerkenswert, daß die erste Gruppe wesentlich mehr Systeme (doppelt so viel) umfaßt als die zweite. Außerdem ist zu beachten, daß die Volumenunterschiede der Vertreter der ersten Gruppe zu kleineren Werten verschoben sind als in der zweiten.

Der Volumeneffekt verlangt andererseits, daß in den Zustandsdiagrammen ohne Minimum die höher schmel-

zende Komponente das kleinere Volumen hat. Wie Tab. 5 zeigt, trifft das bei 28 Systemen tatsächlich zu. Interessant ist ein Vergleich des Systems Nr. 17 ($\text{RbCl}-\text{KCl}$) ohne Minimum aus Tab. 5, mit dem System Nr. 2 ($\text{AsJ}_3-\text{SbJ}_3$) mit Minimum aus Tab. 4. Während letzteres bereits bei einem Volumenunterschied von 5,8% ein Minimum bildet, hat das erste mit $\Delta V = 14,6\%$ noch kein Minimum. Zu den wenigen übrigen Systemen (Nr. 29—35), deren höher schmelzende Komponente das größere Volumen hat, ist folgendes zu sagen. Das System $\text{AsBr}_3-\text{SbBr}_3$ kann man nicht als Ausnahme ansehen, da der Volumenunterschied außerordentlich klein ist. In den Systemen Nr. 30—35 sind sicherlich nicht die geforderten Bedingungen erfüllt. Es treten offenbar Änderungen auf, die dadurch bedingt sind, daß die Metalle der entsprechenden Salzpaare weiter auseinanderliegenden Gruppen des Periodischen Systems angehören, wie z. B. Pb und Ba oder Tl und K. Ein auffälliger Unterschied besteht darin, daß die Ionen von Ba und K in den Chloriden Edelgaskonfiguration haben, Pb und Tl aber nicht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die am zweiwertigen Pb noch verbliebenen beiden 6s-Elektronen in Wechselwirkung treten mit dem Bariumion. Entsprechendes würde für Tl und K zutreffen. Weitere Untersuchungen an diesen Salzen dürften wahrscheinlich interessante Aufschlüsse bringen. Zum andern besteht auch noch die Möglichkeit, daß die Molvolumina der Mischungen ein Minimum durchlaufen wie im Fall Cd-Mg. Letzteres trifft aber im System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ nicht zu, wie Röntgenuntersuchungen gezeigt haben¹⁶.

Nachdem wir nunmehr unter den metallischen Systemen sämtliche und unter den anorganischen Salzen nahezu sämtliche Zustandsdiagramme unter dem Gesichtspunkt des oben erläuterten Volumeneffektes betrachtet und diesen bestätigt gefunden haben, dürfte wohl kein Zweifel mehr an der Realität dieses Effektes bestehen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die finanzielle Unterstützung bestens gedankt.

¹⁶ E. N. Bunting, Bur. Standards J. Res. **5**, 325 [1930]; **6**, 947 [1931]. H. v. Wartenberg u. H. J. Reusch, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 1 [1932].

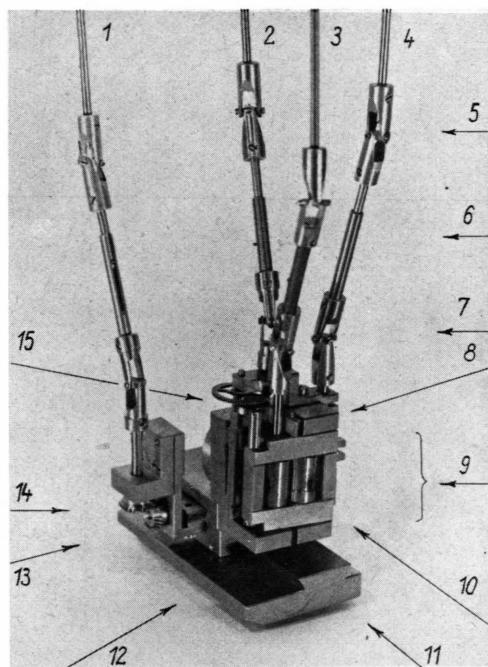


Abb. 1. Ansicht des Spaltsystems. [1], [2], [3], [4] durch Simmerring-Kammern vakuumdicht durchgeführte Drehachsen, [5] und [7] Kardan-Gelenke, [6] Achsen variabler Länge, [8] Gewindetrieb zur Verdrehung des Spaltes um die Richtung der einfallenden Ionenstrahlen, [9] Walzenhalter, [10] Richtung der einfallenden Ionenstrahlen, [11] Schwalbenschwanzführung zur Verschiebung des Spaltes in Richtung der einfallenden Strahlen, [8] u. [12] Schlitze, in die die Achsstümpfe des Walzenhalters einschnappen, [13] horizontale Schwalbenführung zur Verschiebung des Spaltes senkrecht zur Ionenstrahlrichtung, [14] Kegelradtrieb zur Betätigung dieser Bewegung, [15] Zahnradtrieb und Exzenter für die Kippbewegung des Walzenhalters zur Einstellung der effektiven Spaltweite.

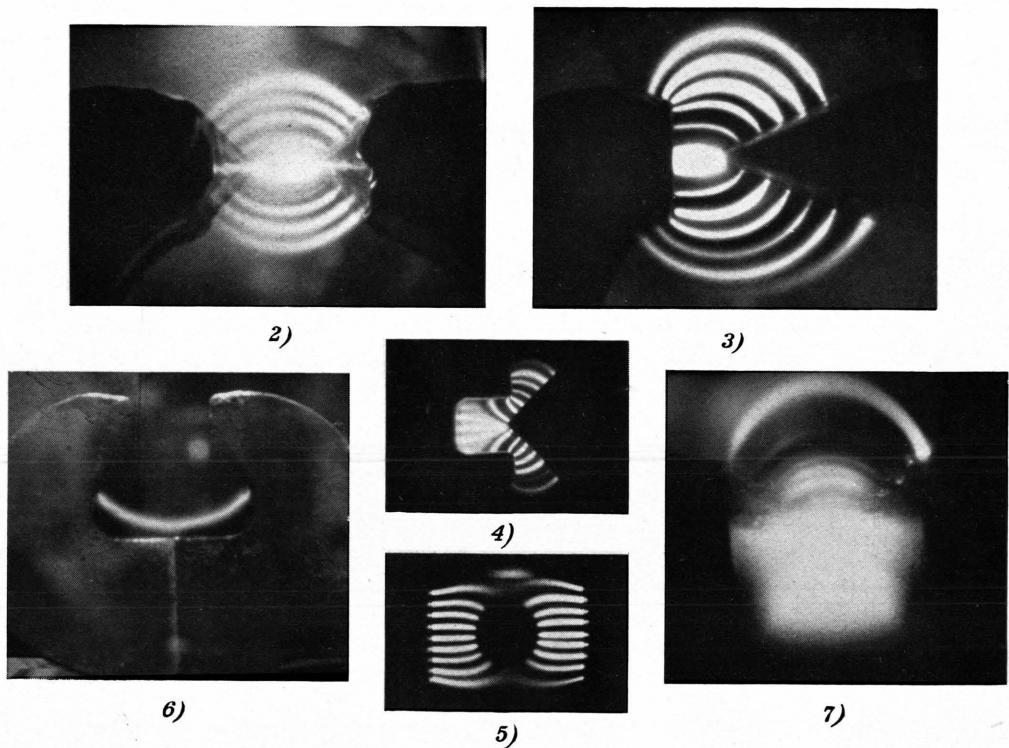


Abb. 2—7. Glimmbahnen entsprechend dem magnetischen Kraftlinienverlauf unter verschiedenen Bedingungen.