

# Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen.

Von

H. W. Bakhuis Roozeboom.

(Mit 20 Figuren im Text.)

In der vorigen Abhandlung wurden die möglichen Erstarrungstypen bei Mischungen zweier Komponenten studiert. Wir wollen jetzt die verschiedenen Umwandlungen, welche sie erleiden können, in Betracht ziehen.

Hierüber sind bis jetzt nur zwei Arbeiten erschienen, diejenige von Bellati und Lussana<sup>1)</sup> über Mischkrystalle von  $KNO_3$  mit anderen Nitraten, und die von Rothmund<sup>2)</sup> über solche von  $CCl_4$  mit  $CBr_4$ . Beide beschäftigen sich nur mit Mischkrystallen von sehr kleinem Gehalt am zweiten Bestandteile und haben keine allgemeinen Gesichtspunkte eröffnet, von wo aus der Verlauf der Umwandlungspunkte für das gesamte Konzentrationsgebiet hätte übersehen werden können.

Bevor ich nun die Typen der Umwandlung von Mischkrystallen ableite, ist es nötig, die Frage der Umwandlung fester Phasen zweier Komponenten allgemein zu betrachten.

Wenn die zwei Komponenten keine Mischkrystalle bilden, werden die gemischten Schmelzen erstarren, entweder zu einem Konglomerat der zwei Komponenten, oder von einer Komponente mit einer Verbindung, oder von zwei Verbindungen.

Wenn eine dieser festen Phasen unterhalb einer bestimmten Temperatur eine Umwandlung erleiden kann in einen anderen Zustand, wird dieselbe auch im Konglomerat bei der nämlichen Temperatur stattfinden, unabhängig von der Quantität dieser Phase im Konglomerat. Denn weil eben die beiden festen Phasen nebeneinander bestehen, ist die Umwandlung der einen unabhängig von der Gegenwart der anderen.

Diese Art Umwandlungen bieten daher kein theoretisches Interesse. Nur aus praktischem Gesichtspunkte können Studien derartiger Umwandlungen in festen Konglomeraten von Bedeutung sein, so z. B. bei

---

<sup>1)</sup> Sul modo con cui varia la temperatura di trasformazione del nitro. Venezia 1891.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 24, 705 (1897).

den Legierungen, deren Struktur und technische Eigenschaften dadurch modifiziert werden.

Neben diesem praktischen Interesse kommt nun noch ein theoretisches, wenn die beiden Komponenten des Systems Mischkrystalle bilden, denn in diesem Falle sind die Verhältnisse so verwickelt, dass es kein Wunder nimmt, wenn die praktischen Versuche keinen Leitfaden haben finden lassen.

Bevor ich auf die systematische Ableitung eingehe, zuerst ein paar Worte über einige Umwandlungen bei Mischkrystallen, die ich hier nicht ausführlich zu behandeln gedenke.

### 1. Übergang einer kontinuierlichen Reihe in eine diskontinuierliche.

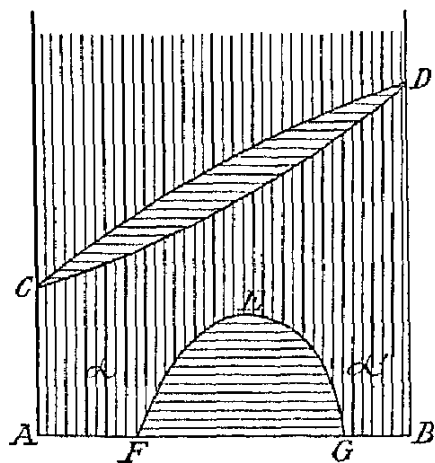


Fig. 1.

Ebenso wie eine flüssige Mischung sich bei bestimmter Temperatur in zwei Schichten teilen kann, ist ein ähnlicher Fall bei einer festen Mischung denkbar. Wenn also die Schmelzen nach Typus 1, 2 oder 3 (vorige Abhandlung) zu einer kontinuierlichen Mischungsreihe erstarrt sind, kann bei niedriger Temperatur Entmischung eintreten. Dadurch wird (Fig. 1) eine Kurve wie  $FEG$  entstehen, deren auf horizontaler Linie gelegenen Punkte für jede Temperatur die Mischgrenzen darstellen, und die bei  $E$ , dem Anfangspunkt der Entmischung, ein Maximum aufweist.

Umgekehrt würde, wenn die Schmelzen zu einer diskontinuierlichen Mischungsreihe erstarrt waren (Typus 4 oder 5), bei niedriger Temperatur eine homogene Reihe entstehen können. Dazu wäre nötig, dass in Fig. 7 und 9 der vorigen Abhandlung die Kurven  $FH$  und  $GK$  bei niedriger Temperatur sich begegneten in einem Minimumpunkt.

Der Übergang zur diskontinuierlichen Reihe wäre bei sinkender Temperatur wahrscheinlicher als umgekehrt, ist aber noch nie beobachtet.

### 2. Übergang zwischen Mischkrystallen und chemischer Verbindung.

Über diese Umwandlung habe ich jüngst<sup>1)</sup> bereits angedeutet, wie die Sachlage vermutlich sein wird, für den einfachsten Fall der sich darbietet, wenn die beiden Komponenten zwei optische Antipoden sind. Dieser Umstand bedingt nur eine symmetrische Lage der Umwandlungs-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 28, 512 (1899).

temperaturen. Bei anderen Substanzen ist eine solche Umwandlung noch nicht mit Sicherheit bekannt<sup>1)</sup>.

Jetzt bleiben nur übrig die Umwandlungen in Mischkrystallen, welche dadurch verursacht werden, dass entweder eine oder beide Komponenten in zwei oder mehr Formen auftreten können. Die Verschiedenheit dieser Formen, der Reihe wie sie aufeinander folgen und der Lage ihrer Umwandlungspunkte, bedingt hier die Möglichkeit einer grossen Anzahl Typen. Ich beschränke mich auf den Fall, dass höchstens eine Umwandlungstemperatur bei jeder Komponente besteht, und nehme weiter an, dass, wenn zwei Stoffe *A* und *B* in einem Zustande  $\alpha$  Mischkrystalle bilden und ausserdem noch im Zustande  $\beta$  bestehen können, sie auch in diesem Zustande mehr oder weniger mischbar sein werden. Ich achte dies wahrscheinlicher als die umgekehrte Annahme, zumal bei den isomorphen Stoffen, für welche seit Retgers Untersuchungen die Existenz von Isopolymorphismus sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

### § 1. Die Schmelzen erstarren zuerst zu einer kontinuierlichen Reihe Mischkrystalle.

Leitfaden bei der Klassifikation der Umwandlungstypen sei die Art der zuerst aus der Schmelze entstehenden Krystallisation. Als einfachster Fall stehe voran, dass aus den Schmelzen eine kontinuierliche Reihe Mischkrystalle sich bildet.

Umwandlungstypus I. Die Mischkrystalle bilden, sowohl im  $\alpha$ - als im  $\beta$ -Zustande, eine kontinuierliche Reihe.

Wir nehmen hierbei zuerst an, dass beide Komponenten einen Umwandlungspunkt haben.

Seien *CD* die zusammengehörigen Erstarungskurven, *E* und *F* die Umwandlungspunkte der Komponenten.

Die theoretische Ableitung der Umwandlung der Mischkrystalle  $\alpha$  in  $\beta$  lässt sich nun sehr leicht führen, wenn — wie in Fig. 2 — der Punkt *F* noch unterhalb des Punktes *C* liegt. Wir haben dann nämlich für eine zwischenliegende Temperatur nur die kontinuierliche Reihe der  $\alpha$ -Mischkrystalle, für welche eine kontinuierliche  $\zeta$ -Kurve anzugeben ist. Da angenommen ist, dass auch die  $\beta$ -Misch-

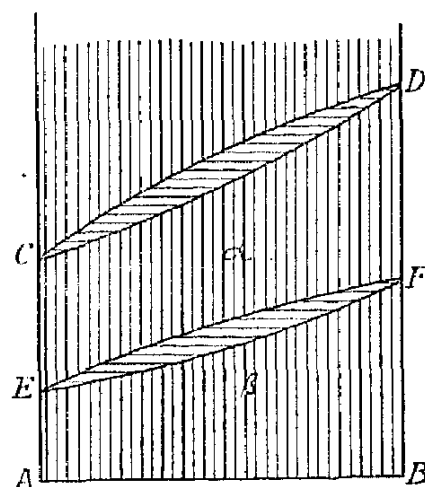


Fig. 2.

<sup>1)</sup> Vermutlich gehört hierzu die Umwandlung der Mischkrystalle von Eisen mit Kohle (Martensit) in Eisenkarbid ( $Fe_3C$ ).

ungen kontinuierlich sind, haben wir dafür ebenso eine kontinuierliche  $\zeta$ -Kurve. Da nun der Gang der Umwandlung wieder abhängig ist von der Art, in welcher die beiden  $\zeta$ -Kurven sich durcheinander bewegen, wird die Ableitung in allen Punkten übereinstimmen mit derjenigen, welche in der vorigen Abhandlung gegeben ist für die Erstarrung homogener Schmelzen zu einer kontinuierlichen Reihe Mischkrystalle  $\alpha$ . Wir können also auch hier erhalten:

1. Eine kontinuierliche Umwandlungskurve wie  $EF$ , welche fortwährend steigt vom niedrigsten zum höchsten Umwandlungspunkt; ähnlich mit Erstarrungstypus 1.

2. Eine kontinuierliche Kurve mit Maximum, ähnlich mit Erstarrungstypus 2.

3. Eine kontinuierliche Kurve mit Minimum, ähnlich mit Erstarrungstypus 3.

Wie dort die Erstarrung, wird hier die Umwandlung einer Mischung stets über ein grösseres oder kleineres Temperaturintervall stattfinden<sup>1)</sup> und bei bestimmter Temperatur werden sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkrystalle verschiedener Zusammensetzung im Gleichgewicht befinden (Endpunkte auf einer Horizontallinie).

Ebenso wird abgeleitet, dass die  $\alpha$ -Krystalle am reichsten an demjenigen Bestandteil sind, durch dessen Zusatz die Umwandlungstemperatur erniedrigt wird. Beim Maximum oder Minimum dagegen sind Temperaturintervall und Konzentrationsunterschied gleich Null.

Da eine Erstarrungskurve 1, 2 oder 3 mit einer Umwandlungskurve von einer dieser drei Gestalten kombiniert vorkommen kann, so giebt Fig. 2 nur eine der vielen möglichen Kombinationen, welche dennoch alle zum Umwandlungstypus I gehören.

Weiter kann die Lage der Punkte  $E$  und  $F$  gegenüber einander und gegenüber  $C$  und  $D$  sehr verschieden sein. Dies ändert nichts an der Sachlage, wenn man eine Mischung bestimmter Konzentration bei absteigender Temperatur betrachtet. Die homogenen  $\alpha$ -Mischkrystalle werden existieren zwischen der unteren Erstarrungs- und der oberen Umwandlungskurve. Dagegen wird der Zusammenhang der Erscheinungen bei konstanter Temperatur wohl geändert, wenn der Punkt  $F$  höher zu liegen kommt als der Punkt  $C$ . Während sonst bei konstanter Temperatur entweder nur Schmelze und  $\alpha$ -Krystalle oder  $\alpha$ - und  $\beta$ -Krystalle zusammenbestehen können, werden dann beide Komplexe bei derselben

<sup>1)</sup> Das Schema Fig. 2, Seite 388 der vorigen Abhandlung, gilt auch hier.

Temperatur<sup>1)</sup> möglich. Dadurch würden z. B. die Löslichkeitserscheinungen bei dergleichen Temperaturen kompliziert werden.

Es sind bis jetzt keine Umwandlungserscheinungen homogener Mischkrystalle, die zu diesem Typus gehören, ausgearbeitet. Vermutlich werden sich mehrere finden bei den Mischkrystallen optischer Antipoden. Es wird jetzt in meinem Laboratorium das Beispiel der Kampferoxime untersucht, wobei sich die Kurven  $CD$  als eine gerade Linie, die Umwandlungskurve dagegen als solche mit einem Minimum ergeben hat<sup>2)</sup>.

Ia. Nur die eine Komponente hat einen Umwandlungspunkt.  $A$  tritt z. B. nur im  $\alpha$ -Zustande auf,  $B$  hat einen Umwandlungspunkt  $F$ .

Wenn Mischkrystalle im  $\beta$ -Zustande möglich sind, ist natürlich auch die Existenz von  $A$  in  $\beta$ -Form denkbar; weil aber unterhalb  $C$  nur die  $\alpha$ -Form auftritt, muss die  $\beta$ -Form von  $A$  metastabil sein. Dies heisst, dass die  $\zeta$ -Kurve für fest- $\beta$  an der  $A$ -Seite stets oberhalb der  $\alpha$ -Kurve liegt. An der  $B$ -Seite muss sie dagegen von der Temperatur  $F$  an unterhalb der  $\alpha$ -Kurve liegen. Deshalb müssen die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kurven einander schneiden unterhalb dieser Temperatur.

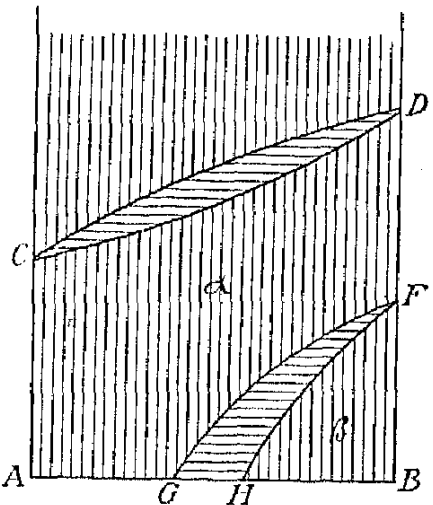


Fig. 3.

Daraus resultiert eine Sachlage, wie Fig. 3 angiebt, nämlich zwei Umwandlungskurven  $FG$  und  $FH$ , die von  $F$  aus zu niedrigeren Temperaturen gehen und — jedenfalls zuerst — zu grösseren Konzentrationen an  $A$ . Letzteres braucht aber nicht fortzudauern, weil jetzt die beiden Kurven nicht auf die  $A$ -Seite hinlaufen. Daher besteht faktisch keine ganze Reihe der  $\beta$ -Mischkrystalle; insoweit in der  $\beta$ -Reihe keine Entmischung eintritt, gehört dieser Typus dennoch hierher. Lage

<sup>1)</sup> Deshalb ist auch die Ableitung mittels der Verschiebung der  $\zeta$ -Kurven in diesem Falle weniger einfach. Die  $\zeta$ -Kurven für flüssig, fest  $\alpha$  und fest  $\beta$ , schneiden sich jetzt je zwei und zwei. Es ist aber nicht nötig, hierauf einzugehen, weil die Sachlage sofort klar ist, wenn man das untere Kurvenpaar aufwärts rücken lässt.

Auf einen Umstand muss ich noch aufmerksam machen. Man könnte dieses Aufwärtsrücken so weit fortsetzen, bis die obere Kurve  $EF$  mit der unteren  $CD$  in Kontakt tritt; daraus würde folgen, dass in der Mitte die Möglichkeit der Existenz von  $\alpha$ -Krystallen verschwindet, und dass sich aus den mittleren Schmelzen sofort  $\beta$ -Krystalle absetzen. Damit träte aber das Beispiel aus der jetzt besprochenen Kategorie und ginge über in die unter § 3 besprochene (isodimorphe Erstarrung).

<sup>2)</sup> Zittingsverslag Kon. Akad. van Wetenschappen. 24. Juni 1899.

ein Umwandlungspunkt von  $A$  sehr tief, so würden die Kurven  $FG$  und  $HF$  zuletzt auf die  $A$ -Axe hinauslaufen. Es wird meistens wohl unmöglich sein, dieses mit Sicherheit zu entscheiden.

Das erste Beispiel dieses Typus ist in meinem Laboratorium studiert am System  $HgBr_2 + HgJ_2$ . Nur hat die Erstarrungskurve in diesem Beispiel ein Minimum. Die Mitteilung folgt bald.

Wahrscheinlich gehört zu diesem Typus auch das System  $AgCl + AgJ$ .

Umwandlungstypus II. Die Mischkristalle bilden im  $\alpha$ -Zustande eine kontinuierliche, im  $\beta$ -Zustande eine diskontinuierliche Reihe.

Auf dieselbe Weise wie in § 2 der vorigen Abhandlung die allgemeinen Gesetze der Bildung von Mischkristallen mit unterbrochener Reihe aus einer kontinuierlichen Reihe Schmelzen abgeleitet sind, kann jetzt verfahren werden, um der Umwandlung homogener Mischkristalle  $\alpha$  in  $\beta$ -Krystralle nachzuspüren, die nicht in allen Verhältnissen mischbar sind.

Deshalb werden wir für diese Umwandlung ähnliche Typen bekommen wie die Erstarrungstypen 4 und 5. Die ganze Sachlage kann also aussehen wie in Fig. 4 oder 5.

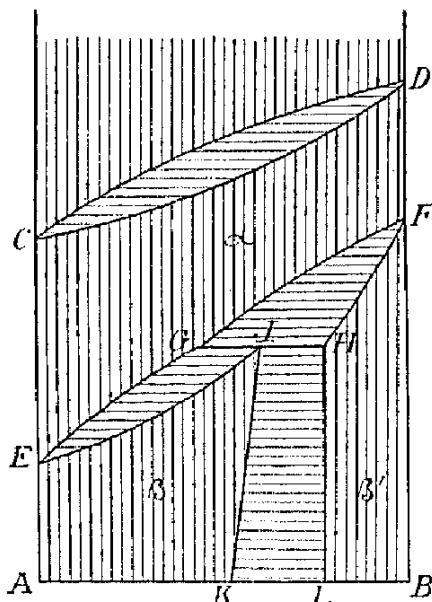


Fig. 4.

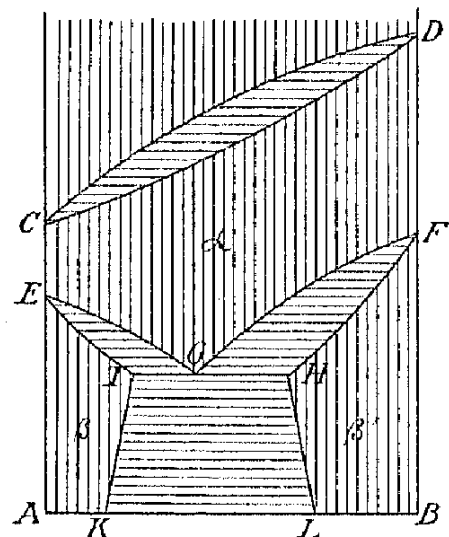
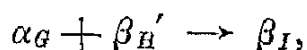


Fig. 5.

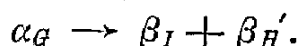
Hierin ist der Einfachheit wegen für die Erstarrung Typus I angenommen (es konnte auch 2 oder 3 sein). Wir haben also im Gebiete oberhalb  $CD$  die Schmelzen. Im Gebiete  $CDF'GE$  homogene  $\alpha$ -Mischkristalle; im Gebiete  $AEJK$  homogene  $\beta$ -Mischkristalle, im Gebiete  $LHFB$  homogene  $\beta'$ -Mischkristalle, im Gebiete  $GFGH$  Komplexe von  $\alpha$ - mit  $\beta'$ -Mischkristallen, im Gebiete  $EGJ$  Komplexe von  $\alpha$ - mit

$\beta$ -Mischkrystallen; im Gebiete  $KIHL$  Komplexe von  $\beta$ - mit  $\beta'$ -Mischkrystallen. Die Bedeutung dieser Figur ist nach dem, was darüber in der vorigen Abhandlung gesagt ist, selbstverständlich.

Es ist nur ein Punkt, der besondere Betonung verdient, nämlich die Bedeutung der besonderen Temperatur der Punkte  $GJH$ . Man findet leicht nach Analogie mit den Erstarrungserscheinungen, dass in Fig. 4 bei Wärmeabfuhr folgende Umwandlung stattfindet:



in Fig. 5:



Dadurch wird die betreffende Temperatur in Fig. 4 eine Umwandlungstemperatur für  $\beta_I$  und in Fig. 5 für  $\alpha_G$ . Dass wir an Mischkrystallen also auch wohl eine bestimmte Umwandlungstemperatur antreffen können, statt eines Umwandlungsintervalls, entspricht dem Umstand, dass wir erst jetzt die für einen Umwandlungspunkt benötigte Phasenzahl bei einander haben, nämlich für Systeme zweier Komponenten bei konstantem Druck drei. Alle bisher studierten Umwandlungstemperaturen waren solche, worin zwei feste Phasen mit Lösung zusammen waren. Hier haben wir drei feste Phasen.

Solche Umwandlungstemperaturen werden wir bei vielen folgenden Typen in grosser Menge begegnen.

Kein Beispiel des Umwandlungstypus II ist bis jetzt ausgearbeitet. Ich meine aber, dass hierzu gehören wird das System Azoxyanisol ( $A$ ) und Azoxyphenetol ( $B$ ).  $CE$  und  $DF$  sind in diesem Falle die Temperaturintervalle, worin die sogenannten fließenden Krystalle bestehen. Die Autoren, die sich mit diesen Körpern beschäftigt haben, nennen gewöhnlich  $C$  und  $D$  Umwandlungspunkte und  $E$  und  $F$  Erstarrungspunkte. Wenn aber den fließenden Krystallen wirklich der Krystallcharakter zukommt, ist es viel besser, diese Namen umzuwechseln. Nun hat Schenck<sup>1)</sup> gezeigt, dass der Erstarrungspunkt  $C$  des Azoxyanisols durch Azoxyphenetol erhöht wird, und dass diese beiden sich im  $\alpha$ -Zustande (fließende Krystalle) gut mischen. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass es eine kontinuierliche Mischungsreihe zwischen beiden giebt, deren Bildung aus den Schmelzen durch die beiden  $CD$ -Kurven dargestellt wird.

Andererseits hat er jüngst<sup>2)</sup> gezeigt, dass der Umwandlungspunkt des Azoxyanisols in feste Krystalle ( $E$ ) durch Zusatz von Azoxyphenetol erniedrigt wird. Da nun der Umwandlungspunkt dieses letzteren ( $F$ ) sehr viel höher liegt, kann nur Fig. 5 das Bild der Umwandlung

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 25, 350 (1898).

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 29, 551 (1899).

darstellen. Ob die Mischbarkeit im  $\beta$ -Zustande gross oder klein ist, thut nichts zur Sache. Weitere Versuche wären nötig, um die ange-deutete Sachlage festzustellen.

IIa. In Fig. 4 wäre der Fall denkbar, dass die Komponente  $A$  keinen Umwandlungspunkt hat. Die Kurven  $GE$  und  $IE$  würden dann niemals die  $A$ -Axe erreichen.

## § 2. Die Schmelzen erstarren zuerst zu einer diskontinuierlichen Reihe Mischkrystalle.

Auch hier sind zwei Haupttypen zu unterscheiden, je nachdem die Mischungsreihe im zweiten Zustande kontinuierlich oder diskontinuierlich ist.

Umwandlungstypus III. Die Mischkrystalle bilden im  $\alpha$ -Zustande eine diskontinuierliche, im  $\beta$ -Zustande eine kontinuierliche Reihe.

Nach § 2 der vorigen Abhandlung folgt die Erstarrung der Schmelze nach Erstarrungstypus 4 oder 5 (Fig. 6 und 7). Im einen sowohl als im anderen Fall haben wir dann, als alles fest geworden ist, an der  $A$ -Seite eine Reihe homogener Mischkrystalle  $\alpha$ , an der  $B$ -Seite eine Reihe homogener Mischkrystalle  $\alpha'$  und bei den mittleren Konzentrationen Komplexe von  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Grenzmischkrystallen. Da also die

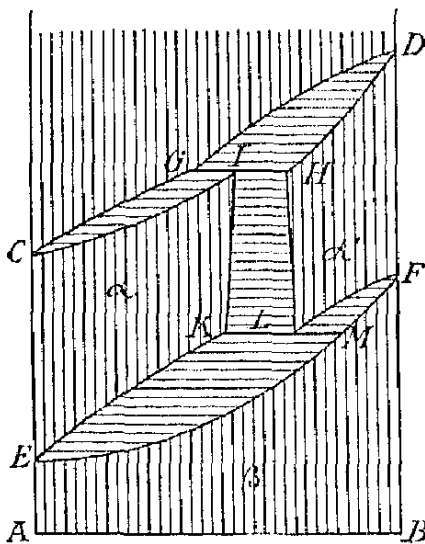


Fig. 6.

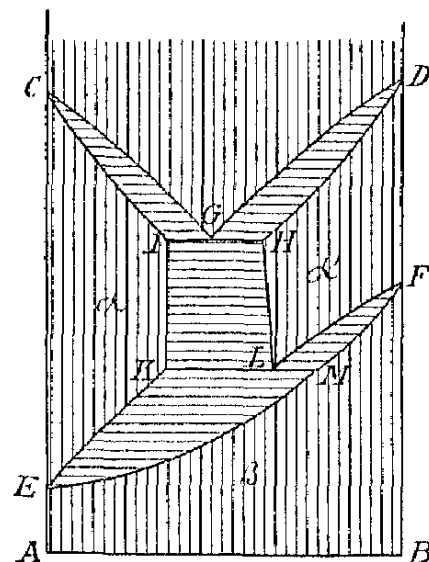


Fig. 7.

mittleren Konzentrationen keine einheitlichen Krystalle sind, muss auch die Umwandlung in eine kontinuierliche  $\beta$ -Reihe etwas diskontinuierliches zeigen. Mittels der  $\zeta$ -Kurven lässt sich dieses am besten ableiten. Am einfachsten liegt die Sache, wenn der höchste Umwand-



lungspunkt  $F$  noch etwas niedriger liegt, als der niedrigste Punkt der Erstarrungskurven. Etwas oberhalb des Punktes  $F$  giebt dann Fig. 8, I das Bild der  $\zeta$ -Kurven für die Mischkrystalle. Die  $\beta$ -Kurve liegt am höchsten.

Bei  $F$  müssen die beiden Kurven einander auf der  $B$ -Axe berühren. Etwas unterhalb  $F$  gilt Fig. 8, II, so dass jetzt bestehen:  $\alpha$ -Mischkrystalle  $Aa$ ,  $\alpha_1$ -Mischkrystalle  $bc$ ,  $\beta$ -Mischkrystalle  $dB$ . Bei noch etwas niedrigerer Temperatur wird die Tangente an der  $\beta$ -Kurve zusammenfallen mit der Doppeltangente an der  $\alpha$ -Kurve, Fig. 8, III. Bei weiterer Temperaturerniedrigung kommt die Berührung der Tangente an der linken Seite der  $\alpha$ -Kurve (Fig. 8, IV), es bestehen also nur  $\alpha$ -Mischkrystalle  $Aa$ - und  $\beta$ -Mischkrystalle  $dB$ . Bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung bewegen sich die Punkte  $a$  und  $d$  nach links, bis bei der Temperatur des Punktes  $E$ , die ganze  $\beta$ -Kurve unterhalb der  $\alpha$ -Kurve gekommen ist, und also nur die  $\beta$ -Mischkrystalle in allen Verhältnissen stabil sind.

Die gesamten Resultate in der  $CT$ -Darstellung übergebracht, geben das Bild der Umwandlung, wie es in Fig. 6 und 7 dargestellt ist. Darin gehen die Kurven  $EM$  und  $FM$  im Punkte  $M$  mit einem Knick ineinander über<sup>1)</sup>.

Bis jetzt sind mir keine Systeme zweier Stoffe bekannt, die diesen Umwandlungstypus zeigen könnten. Ich meine, er wird sich ziemlich selten vorfinden, da die vollständige Mischung hier stattfinden muss in der bei niedrigen Temperaturen bestehenden Modifikation, und niedrige Temperatur der Mischung im festen Zustande ungünstig zu sein scheint.

IIIa. Ebenso wie beim ersten Umwandlungstypus ist auch jetzt noch der Fall anzudeuten, dass die eine Komponente keine Umwandlungstemperatur besitzt. In Fig. 8 heisst das, dass die  $\beta$ -Kurve an der  $A$ -Seite stets oberhalb der  $\alpha$ -Kurve bleibt. Deshalb bleiben dann bei niedriger Temperatur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Krystalle nebeneinander fortbestehen. Dadurch entsteht also z. B. statt Fig. 7 Fig. 9. Es ist angenommen,

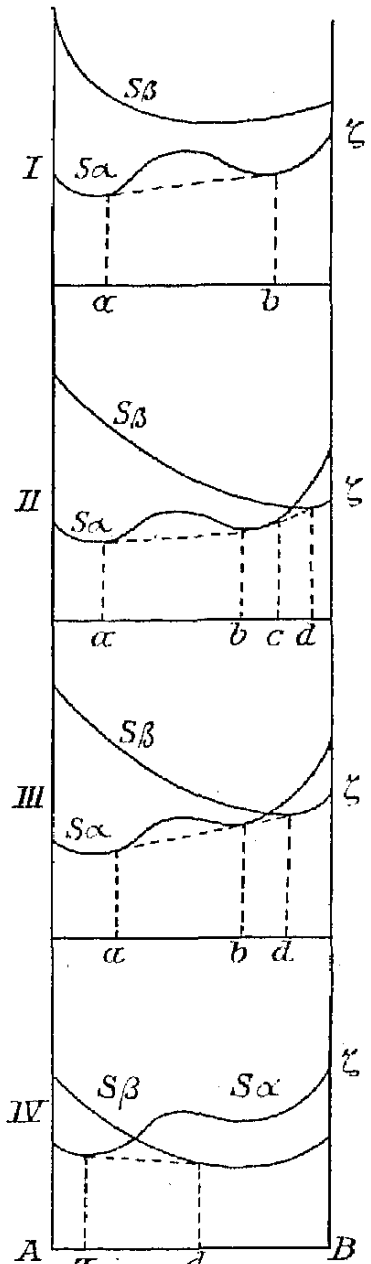


Fig. 8.

<sup>1)</sup> Ganz ähnlich würde sein die Bildung einer kontinuierlichen festen Mischungsreihe aus einer diskontinuierlichen Schmelzreihe, welcher Fall in der vorigen Abhandlung nicht behandelt ist.

dass in der  $\beta$ -Reihe keine Entmischung eintritt; der realisierbare Teil der  $\beta$ -Reihe kann aber vielleicht sehr klein sein, wenn bei niedrigeren Temperaturen die Kurven  $KN$  und  $MO$  auseinanderlaufen.

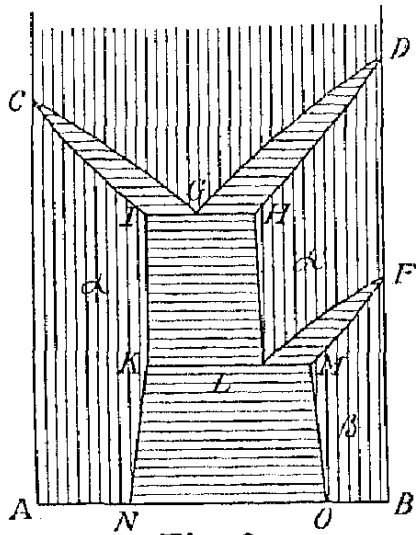


Fig. 9.

Von diesem Typus liegen Beispiele vor bei den Systemen  $KNO_3 + NaNO_3$  und  $AgNO_3 + NaNO_3$ , über welche bald weitere Mitteilungen folgen werden.

Umwandlungstypus IV. Die Mischkristalle bilden sowohl im  $\alpha$ - wie im  $\beta$ -Zustande eine diskontinuierliche Reihe.

Da jetzt die zweite Mischungsreihe auch diskontinuierlich ist, ist dieser Typus noch verwickelter als der vorige und lässt noch mehr Variationen zu.

Auch hier kann die diskontinuierliche  $\alpha$ -Reihe sowohl aus Erstarrungstypus 4 oder 5 hervorgegangen sein. Wie bei Umwandlungstypus II gezeigt ist, kann nun aber die Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Mischkristallen auch nach denselben zwei Typen stattfinden. Der Unterschied von Umwandlungstypus II mit dem jetzigen liegt daher darin, dass wir von höheren Temperaturen in das Umwandlungsgebiet bereits mit einer diskontinuierlichen  $\alpha$ -Reihe anlangen.

Die resultierende Figur hängt davon ab, in welcher Weise das Entmischungsgebiet der  $\alpha$ -Kristalle die Umwandlungstypen, die in Figur 4 und 5 angedeutet sind, abändert.

Auch dies ist wieder durch Betrachtung der Verschiebung der  $\zeta$ -Kurve für die  $\beta$ -Kristalle gegenüber der  $\zeta$ -Kurve für die  $\alpha$ -Kristalle abzuleiten. Nach dem, was in Fig. 8 bereits besprochen worden ist, sind die unterschiedenen Möglichkeiten jetzt leicht anzugeben.

Der Unterschied mit Fig. 8 ist, dass jetzt die  $\beta$ -Kurve auch einen zur  $C$ -Axe konkaven Teil hat, ebenso wie die  $\alpha$ -Kurve. Nehmen wir zuerst an, dass der Umwandlungstypus in allgemeinen Zügen mit derjenigen der Fig. 4 übereinstimmt; also der Umwandlungspunkt der Komponente  $B$  am höchsten, der Komponente  $A$  am niedrigsten liegt. Also muss die  $\beta$ -Kurve bei Temperaturerniedrigung von der  $B$ -Seite zur  $A$ -Seite fortschreitend unter die  $\alpha$ -Kurve sinken. Hauptfrage ist nun, wie liegt die Sache im Moment, dass die  $\beta$ -Kurve mit dem Entmischungsgebiet der  $\alpha$ -Kristalle zusammentrifft; d. h. also auf welche Weise wird die Doppeltangente an der  $\alpha$ -Kurve die  $\beta$ -Kurve berühren. Diese Berührung kann nun stattfinden an der rechten oder an der linken

Seite ihres labilen Teiles. Im ersten Fall wird dann die Doppeltangente an der  $\beta$ -Kurve bereits zuvor stabil gewesen sein; im letzteren Fall wird sie es erst später. Dadurch resultieren die Umwandlungsfiguren, welche in Fig. 10 und 11 angedeutet sind, wobei zu gleicher Zeit die Erstarrung nach Erstarrungstypus 4 gezeichnet ist.

Man könnte den Unterschied am einfachsten so formulieren: die Umwandlung, welche im allgemeinen sich vollzieht nach Figur 4, tritt in Fig. 10 auf der oberen Kurve ( $GF$ ), in Fig. 11 auf der unteren ( $EG$ ) mit dem Entmischungsgebiete der  $\alpha$ -Krystalle zusammen.

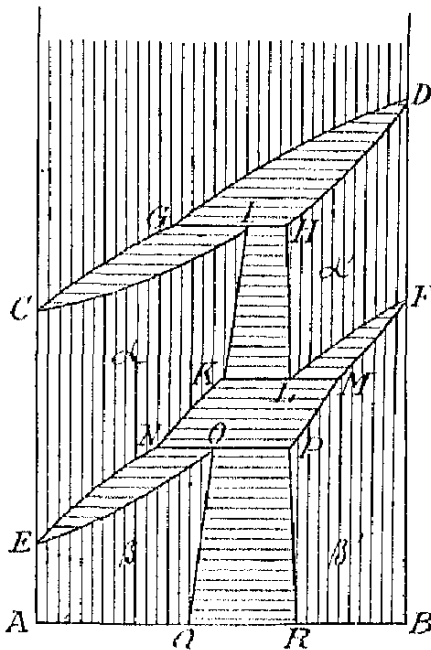


Fig. 10.

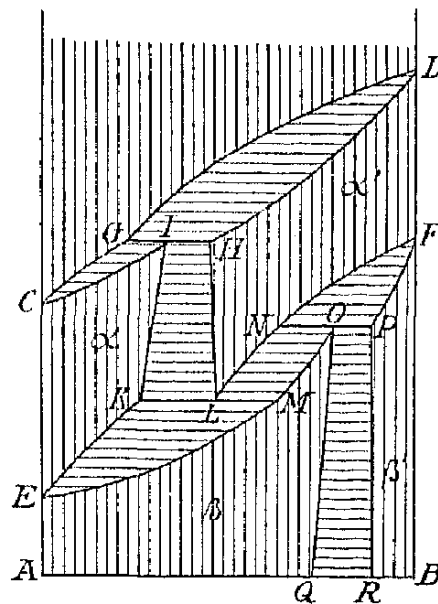


Fig. 11.

Man könnte noch fragen, ob es vielleicht nicht möglich wäre, dass dieses Zusammentreffen eben beim Schnittpunkt der beiden Kurven stattfand, also beim Anfangspunkt der Entmischung in der  $\beta$ -Reihe. Dazu müssten dann die Doppeltangenten an der  $\alpha$ - und an der  $\beta$ -Kurve zusammenfallen. Daraus würde aber resultieren, dass bei derselben Temperatur nebeneinander viererlei Mischkrystalle existierten:  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ , also vier Phasen zweier Komponenten bei gegebenem Druck. Das ist nun nach der Phasenregel unmöglich.

In zweiter Linie betrachten wir den Fall, dass der Umwandlungstypus in allgemeinen Zügen mit demjenigen der Fig. 5 stimmt, also die Umwandlungspunkte der beiden Komponenten erniedrigt werden durch Beimischung der zweiten. Auch hier kann bei der graphischen Potentialableitung die Doppeltangente an der  $\alpha$ -Kurve sowohl mit dem rechten als mit dem linken stabilen Teil der  $\beta$ -Kurve in Berührung kommen. Daraus resultiert hier aber kein wesentlicher Unterschied, weil die Doppeltangente an der  $\beta$ -Kurve hier stets zuletzt stabil wird, was daran

liegt, dass wegen der Erniedrigung des Umwandlungspunktes sowohl an der Seite von  $A$  als von  $B$  der mittlere Teil der  $\beta$ -Kurve, hier ihre Doppeltangente, am letzten unterhalb der  $\alpha$ -Kurve kommen wird.

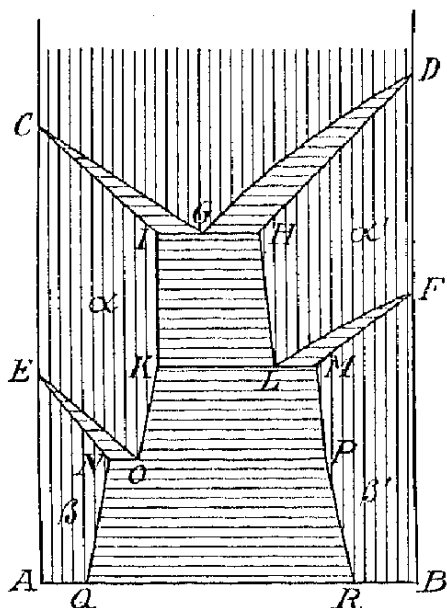


Fig. 12.

Fig. 12 stellt den Fall dar, dass das Entmischungsgebiet von  $\alpha$  an der  $B$ -Seite auf die Umwandlungserscheinungen trifft. In derselben Figur ist für die Erstarrung Typus 5 genommen.

Allerlei Abänderungen sind natürlich dadurch möglich, dass in Figg. 10 bis 12 die Erstarrungstypen umwechseln und die Unterschiede zwischen Schmelz- und Umwandlungspunkte der Komponenten grösser oder kleiner werden.

Vom Umwandlungstypus IV ist bis jetzt ein Beispiel studiert,  $KNO_3 + LiNO_3$ , das der Gegenstand folgender Abhandlung ist.

IVa. Der Fall, dass die eine Komponente keine Umwandlungstemperatur besitzt, kann stattfinden bei der Sachlage Figg. 10 und 11, am besten bei der ersten. Die Kurven  $NE$  und  $OE$  würden dann niemals die  $A$ -Axe erreichen.

### § 3. Die Schmelzen erstarren bereits zu zweierlei Krystallarten.

Wir erhalten also bereits aus den Schmelzen eine isodimorphe Krystallreihe, die notwendig eine Lücke zeigt; während die Erstarrung nach § 3 der vorigen Abhandlung nur stattfinden kann nach Erstarrungstypus 4 oder 5. Bei der Ableitung dieser Typen hatten wir uns nicht bekümmert um die Frage, wie die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Krystallformen bei beiden Komponenten aufeinander folgen; es war nur nötig anzunehmen, dass in der Nähe der Erstarrungskurve an der einen Seite die  $\alpha$ -Krystalle stabil waren, an der anderen Seite die  $\beta$ -Krystalle.

Wenn wir jetzt der Umwandlung der  $\alpha$ -Krystalle in  $\beta$ -Krystalle nachgehen wollen, müssen wir dagegen eine Voraussetzung darüber machen, weil dadurch die Lage der  $\zeta$ -Kurven für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation bedingt wird.

Es ist bis jetzt unmöglich, eine allgemeine Übersicht zu geben, wie diese Aufeinanderfolge bei den Stoffen, die aus ihren Schmelzen isodimorph erstarren, ist. Bei den Salzen, die am besten studiert sind, scheint aber nicht der Fall vorzukommen, dass diese Folge bei der einen Komponente umgekehrt ist wie bei der anderen. Wir wollen daher diesen Fall, der ausserdem Schwierigkeiten bietet, nicht behandeln.

Einfacher ist die Sachlage, wenn an der Seite, wo die  $\beta$ -Krystalle vom Anfang entstehen, bei Temperaturerniedrigung die  $\alpha$ -Krystalle nie auftreten. Dies heisst, dass die  $\alpha$ -Krystalle an dieser Seite immer metastabil sind. In diesem Fall haben wir also an der einen Seite successiv  $\alpha$ - und  $\beta$ -Krystalle, an der anderen nur  $\beta$ -Krystalle<sup>1)</sup>. Zwei Umwandlungstypen resultieren hier, je nachdem nach der Umwandlung eine kontinuierliche oder eine diskontinuierliche  $\beta$ -Reihe entsteht.

Umwandlungstypus V. Die isodimorphen Mischkristalle gehen über in eine kontinuierliche Reihe  $\beta$ -Mischkristalle.

Die Sachlage bei der Umwandlung lässt sich am besten ableiten anknüpfend an Fig. 11 der vorigen Abhandlung, wo die Erstarrung in isodimorphe Mischkristalle abgeleitet wurde.

Wählen wir den Fall, dass die Erstarrungskurve fortwährend sinkt vom höchsten bis zum niedrigsten Erstarrungspunkt, und denken wir uns den Umwandlungspunkt von  $A_\alpha$  in  $A_\beta$  irgendwo unterhalb  $C$  in  $E$ . Da bei der Temperatur  $t^\circ$  neben der Schmelze  $G$   $\alpha$ -Mischkristalle (Punkt  $I$ ) mit  $\beta$ -Mischkristallen (Punkt  $H$ ) zusammen bestehen, sind dies notwendig auch zwei Punkte der Umwandlungskurven.

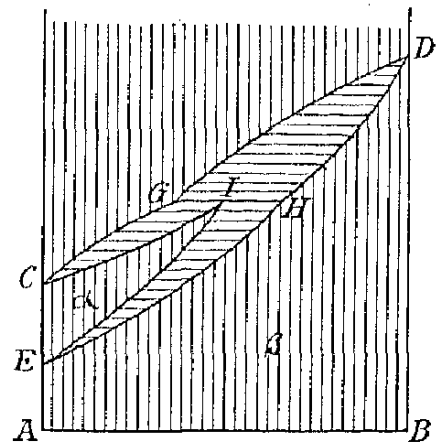


Fig. 13.

In Fig. 11, II (vorige Abhandlung) war die Lage der  $\zeta$ -Kurven für diese Temperatur gezeichnet. Damals trennten sich bei Temperaturerniedrigung (Fig. 11, III) die Berührungspunkte der Doppeltangente an der  $L$ - und der  $\alpha$ -Kurve vor derjenigen der Doppeltangente an den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kurven. Erstere zwei bewegte sich stets mehr zur  $A$ -Axe, letztere blieben stets zwischen den Axen, weil keine Umwandlung der  $\alpha$ - in  $\beta$ -Mischkristalle angenommen wurde. Liegt nun aber der Umwandlungspunkt von  $A_\alpha$  in  $A_\beta$  bei  $E$ , so wird dies bedeuten, dass letztere Punkte auch zur  $A$ -Axe wandern, um diese bei  $E$  zu erreichen. Deshalb giebt Fig. 13 das Resultat<sup>2)</sup>. Das Gebiet der  $\alpha$ -Mischkristalle ist begrenzt von den Kurven  $CI$  und  $EI$ ,  $EI$  und  $EH$  sind die Um-

<sup>1)</sup> Weitere Umwandlungen würden hier natürlich möglich sein durch das Auftreten von  $\gamma$ - und anderen Modifikationen. Diese bleiben ausser Betracht, weil sie stets zu einem der bereits behandelten Typen zurückzuführen sind.

<sup>2)</sup> Es bleibe dem Leser überlassen, die Folgerungen aus dieser und folgenden Figuren, für die Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen abzuleiten.

wandlungskurven für diese Krystalle, unterhalb  $EH$  und  $HD$  liegt die kontinuierliche  $\beta$ -Reihe.

Wenn der Umwandlungspunkt sich nicht bei  $A$ , sondern bei  $B$  vorfand, konnte er sehr unterschiedene Lagen haben in Bezug auf die Temperaturpunkte  $C$  und  $D$ , es würden dadurch die von Fig. 13 in einigen Hinsichten unterschiedene Figuren 14 und 15 entstehen, welche auch unschwer mittels der  $\zeta$ -Kurven abzuleiten wäre.

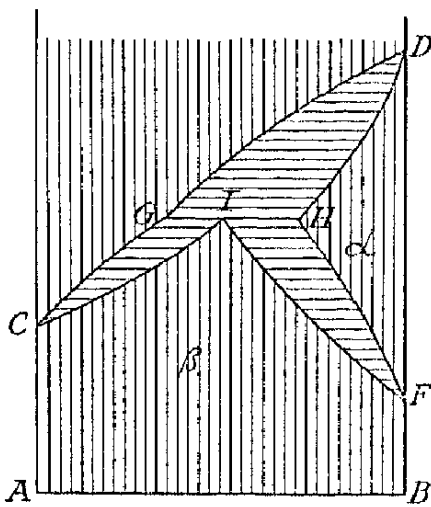


Fig. 14.

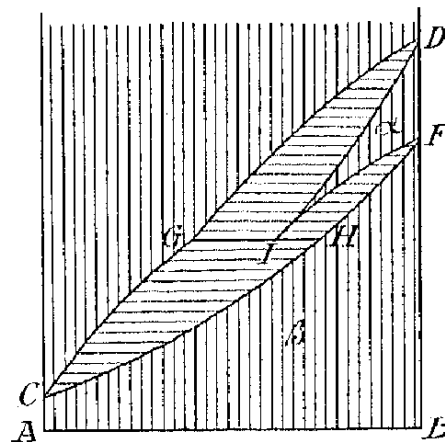


Fig. 15.

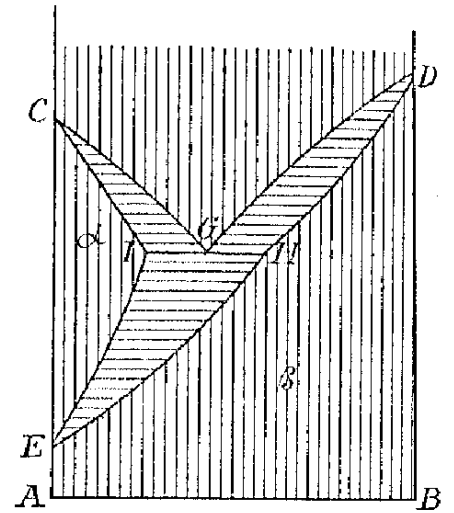


Fig. 16.

Ebenso lässt sich, anknüpfend an Fig. 11, VI der vorigen Abhandlung, die Sachlage ableiten für den Fall, dass die Erstarrung der Schmelzen zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkrystallen zwei Kurven giebt, die in einem eutektischen Punkt zusammenkommen. In diesem Fall muss<sup>1)</sup> der Umwandlungspunkt von  $A_\alpha$  in  $A_\beta$  niedriger liegen als diese Minimumtemperatur, sonst würde man finden, dass die  $\beta$ -Reihe nicht ununterbrochen sein konnte. Fig. 16 giebt die bildliche Darstellung; sie bleibt dem Wesen nach ungeändert, wenn die Komponente  $B$  statt  $A$  einen Umwandlungspunkt hat.

Es sind bis jetzt keine Beispiele studiert, welche zu einer der Formen dieses Typus gehören. Das System  $NH_4NO_3 + KNO_3$  oder  $TlNO_3$  gehört vielleicht zu einer. Es wird in meinem Laboratorium studiert.

Umwandlungstypus VI. Die isodimorphen Mischkrystalle gehen über in eine diskontinuierliche Reihe  $\beta$ -Mischkrystalle.

Nach den vorigen Entwicklungen sieht man leicht ein, wie das Auftreten einer Lücke in der  $\beta$ -Reihe einen diskontinuierlichen Übergang in einer der beiden unteren Umwandlungskurven bedingen muss in den Figuren 13 bis 16. Dadurch wird jede dieser Figuren wieder

<sup>1)</sup> Es sei denn, dass die Umwandlungskurve ein Minimum aufwiese.

zu zwei anderen Veranlassung geben können. Es sind hier gegeben: in Fig. 17 diejenige, welche aus Fig. 13 hervorgeht, wenn die Entmischung in der  $\beta$ -Reihe sich kund gibt in der niedrigsten der unteren Kurven, in Fig. 18 diejenige, welche aus Fig. 16 hervorgeht, wenn die Entmischung auftritt bei der oberen der unteren Kurven. Die anderen sind leicht zu konstruieren.

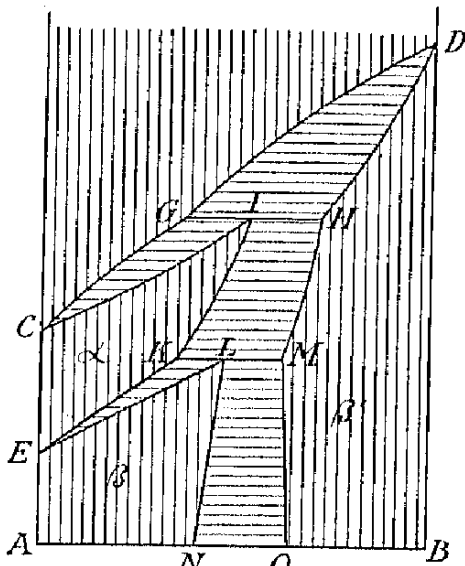


Fig. 17.

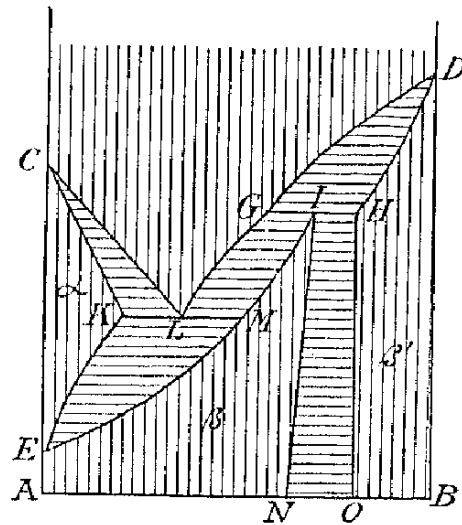


Fig. 18.

In diesen von Fig. 13—16 abgeleiteten Figuren hat man beiderseits von der Lücke in den  $\beta$ -Mischkrystallen eine in derselben Richtung geneigte Umwandlungskurve. Vom anderen Fall geben Fig. 19 und 20 ein paar Beispiele. Vielleicht liegt ein erstes Beispiel von diesem Um-

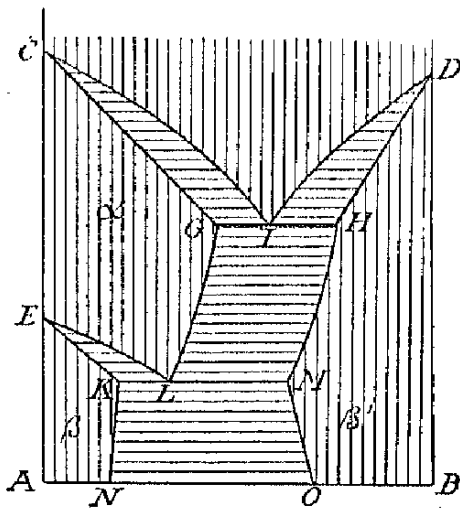


Fig. 19.

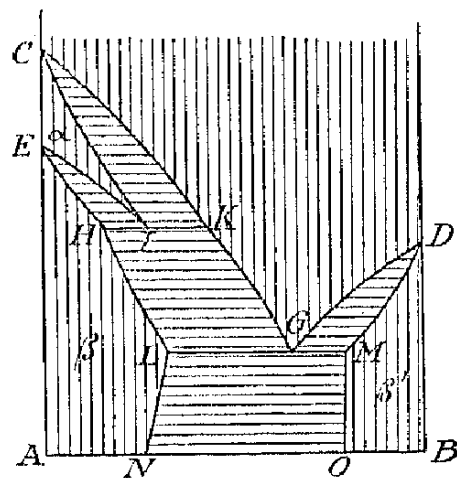


Fig. 20.

wandlungstypus, und ein solches das durch Fig. 20 dargestellt wird, vor bei Azoxyanisol (A) und Benzophenon (B). Die Punkte C, E, D sind respektiv:  $134^\circ$ ,  $116.8^\circ$  und  $48^\circ$ ;  $\alpha$  ist das Gebiet der fließenden Krystalle; ich habe angenommen, dass auch im starren  $\beta$ -Krystallzustande einige Mischung stattfindet, wiewohl mit einer Lücke. Nach den neuesten

Untersuchungen von Schenck<sup>1)</sup> liegt die Temperatur der Punkte *HIK* bei 114.9°, und *K* hat die Konzentration von 4.2 % Benzophenon. Die Sachlage verdiente nähere Bestätigung.

### Umwandlungstypus VII und VIII.

Es ist bei der Ableitung der möglichen Typen V und VI, nach welchen die Umwandlung isodimorpher in isomorphe Mischkrystalle geschehen konnte, immer angenommen, dass die  $\alpha$ -Reihe, so weit sie auftrat, eine kontinuierliche war. Ob diese Reihe, wenn sie ungestört auftreten konnte, wirklich ganz und gar eine kontinuierliche wäre oder nicht, konnte dabei ausser Betrachtung bleiben, weil eine eventuelle Lücke jedenfalls ausserhalb des beobachtbaren Gebietes fiel.

Die Umwandlungserscheinungen werden noch komplizierter, wenn bereits bei der Erstarrung die  $\alpha$ -Krystalle eine Lücke aufweisen. Die Erstarrung ohne Umwandlung findet in solchen Fällen statt nach einem der Schemata Fig. 12 und 13, S. 409. Da nun die Reihenfolge der Mischkrystalle entweder  $\alpha\beta\alpha'$  oder  $\alpha\alpha'\beta$  sein kann, resultiert hieraus wieder eine grosse Verschiedenheit in den möglichen Umwandlungstypen, die unter VII oder VIII zu gruppieren wären, je nachdem die  $\beta$ -Reihe kontinuierlich oder diskontinuierlich wäre<sup>2)</sup>. Ich unterlasse, jetzt hierauf

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 29, 548 (1899). Schenck sieht in seinen Versuchen ein erstes Beispiel der experimentellen Überführung der beiden Arten der physikalischen Isomerie, Enantiotropie und Monotropie, ineinander. Ich erachte dies für eine irreführende Anschauung, da sie leicht die Aufmerksamkeit davon ableitet, dass es sich handelt um die Änderungen, welche eine zweite Komponente in den Umwandlungen der ersten hervorbringt. Was er gefunden zu haben glaubt, war prinzipiell nicht neu, denn bereits Schwarz hat gezeigt, wie man aus Lösungen von  $NH_4NO_3$  je nach der Konzentration die verschiedenen Modifikationen desselben bekommt. Neu ist nur die Entdeckung, dass dies auch gilt für die fließenden und starren Krystalle des Azoxyanisols, und damit dass — im Gegensatz zum  $NH_4NO_3$ , weil die zweite Komponente jetzt eintritt in die feste Phase — die Ausscheidung der ersten aus der Lösung in Benzophenon bei anderer Temperatur stattfindet als die Umwandlung in reinem Zustande.

Herr Schenck irrt sich auch, wenn er meint, dass eine Überführung der Isomeriearten ineinander durch Druck nicht erhalten worden ist. Tammann (Wied. Ann. 68, 655) hat dafür jüngst Beispiele beigebracht, die bestätigt haben, was ich darüber vorhergesagt hatte: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 6, 314 (1887).

<sup>2)</sup> Einen Teil davon bekommt man auch, wenn man bei den unterschiedenen Fällen, die zu den Typen I bis IV gehören, die Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen zusammentreten lässt, durch geeignete Verschiebung. Sobald sie zusammengetreten sind, ist das Schema derart geändert, dass aus den Schmelzen sich auch  $\beta$ -Krystalle absetzen, deshalb gehören die Erscheinungen nicht mehr unter § 1 und 2, sondern unter § 3.



weiter einzugehen, weil die meisten Schemata sehr verwickelt werden, und gar keine Beispiele bis jetzt untersucht sind, die zur Verdeutlichung dienen könnten.

#### Zusammenfassung.

In dieser Abhandlung ist ein erster Versuch gemacht, die Umwandlungserscheinungen von Mischkrystallen aus einem  $\alpha$ -Zustande in einen  $\beta$ -Zustand theoretisch abzuleiten mit Berücksichtigung des ganzen Konzentrationsgebietes und in Zusammenhang mit den möglichen Erstarrungserscheinungen.

Es sind mehrere Typen unterschieden worden, je nachdem die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Reihe jede für sich oder beide kontinuierlich oder diskontinuierlich sind, und je nachdem bei der Erstarrung nur die eine oder beide Arten entstehen.

Amsterdam, 23. August 1899.

---