

**ABSTANDSÄNDERUNGEN NÄCHSTER
NACHBARATOME IN EINIGEN ELEMENTEN UND
LEGIERUNGEN BEI UMORDNUNG AUS DER
KUBISCHEN FLÄCHENZENTRIERTEN ANORDNUNG
IN DIE KUBISCHE RAUMZENTRIERTE ODER DIE
HEXAGONALE DICHTESTE ANORDNUNG**

VON

HARALD PERLITZ

TARTU (DORPAT) 1931

Inhaltsübersicht.

Einleitung: Atomabstand und Koordinationszahl und -art (5 bis 8). Berechnungsformeln: Übergang aus der kubischen flächenzentrierten in die kubische raumzentrierte Anordnung (8). Übergang aus der dichtesten kubischen in die dichteste hexagonale Anordnung (9). Veranschlagung des Einflusses von Beimengungen (10).

Elemente: *Fe* (11 bis 13). *Tl* und *Ce* (13). *Co* (14).

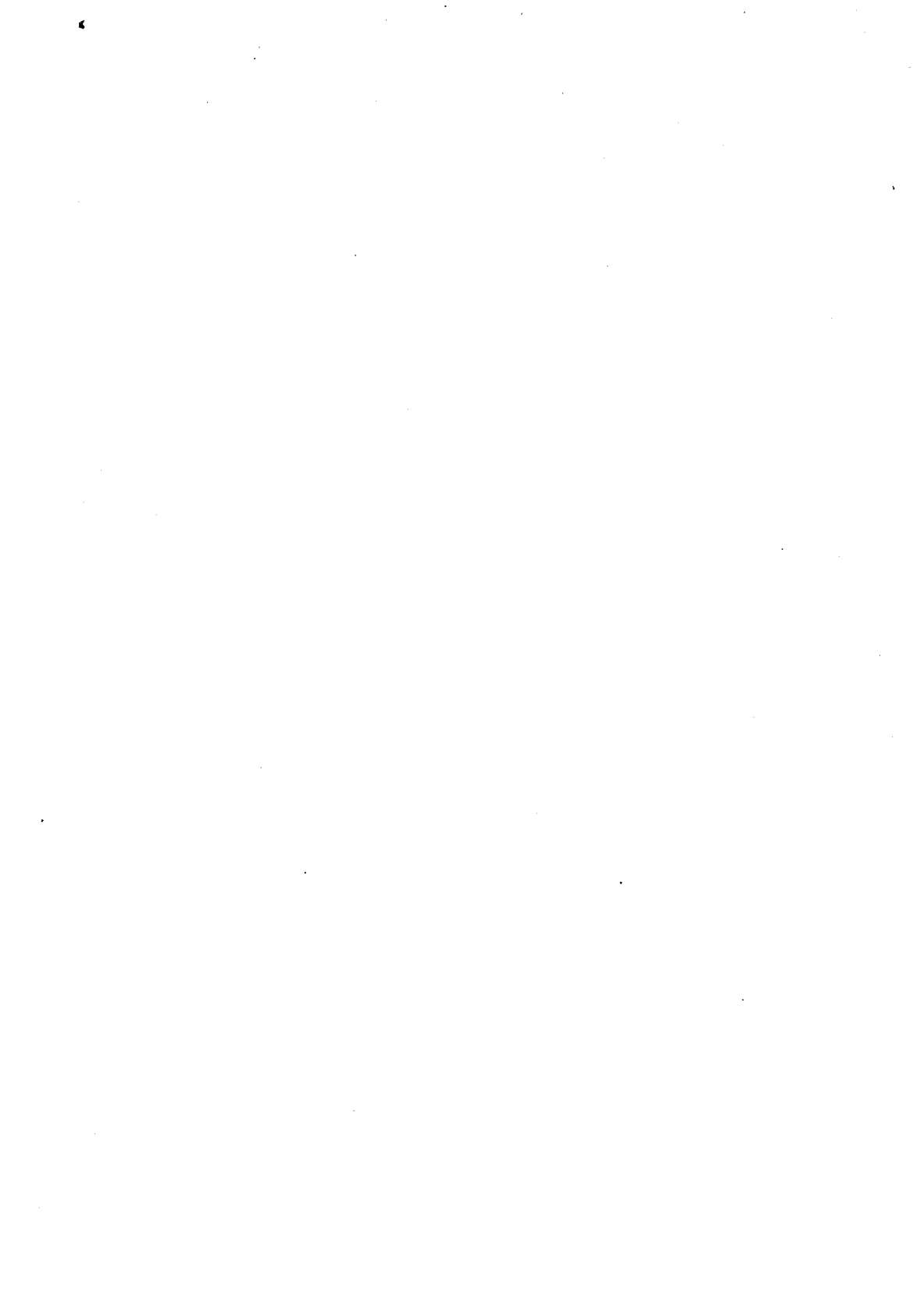
Legierungen: *Heranziehung von Legierungen zur Berechnung der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome*: Das Abwechseln homogener und heterogener Phasen (14). Gitterkonstanten in Ein- und Zweiphasengebieten (15 bis 17). Volumina pro Atom in Ein- und Zweiphasengebieten (17 bis 19). *Legierungen mit kubischen flächen- und raumzentrierten Gittern*: Cu-Zn (19 bis 24). Ag-Zn (24 bis 27). Ag-Cd (27 bis 31). Ni-Al (31 bis 33). Fe-Co (33 bis 35). Fe-Ni (35 bis 41). Fe-Mn (41 bis 42). Cu-Mn-Al (42 bis 44). Stähle (44 bis 48). *Legierungen mit kubischen und hexagonalen dichtesten Atomanordnungen*: Fe-Co (48 bis 50). Co-Ni (50 bis 52). Cu-Sb (52 bis 55). Ag-Al (55 bis 58). Ag-Sb (58 bis 60). Au-Hg (60 bis 62). Pb-Bi (62 bis 64).

Übersichtstabellen der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome (64 bis 68).

Zusammenfassung (68).

Nachträge: Ag-Sb, Ag-Sn und Au-Sn (70 bis 71).

Anhang: Alphabetisches Verzeichnis der herangezogenen Elemente und Legierungen (72).



Einleitung.

Atomabstand und Koordinationszahl und -art.

1. Aus einem Vergleich der Abstände benachbarter Atome von einer Anzahl zusammengesetzter Substanzen schliesst V. M. Goldschmidt, dass der Abstand nächster Nachbaratome mit der Koordinationszahl derartig verknüpft ist, dass mit steigender Koordinationszahl auch der gegenseitige Abstand der Atomschwerpunkte ansteigt¹⁾. Einen Teil der betreffenden Atomabstände errechnet Goldschmidt aus den Gitterabständen binärer metallischer Mischkristalle und denjenigen der einen reinen Komponente. Dabei entsteht aber die Frage, wie man aus den Atomabständen in Mischkristallen diejenigen für die reinen Komponenten berechnen soll. Ist uns doch bisher eine allgemeingültige Beziehung zwischen den Atomabständen metallischer Mischkristalle und denjenigen der sie bildenden Komponenten nicht bekannt. Es muss daher eine nicht genügend individualisierte Berechnung des Atomabstandes der einen Komponente nur aus einer Angabe für den Atomabstand des Mischkristalls und dem Atomabstand der anderen Komponente unsicher sein. Nun könnte man wohl meinen, dass diese Unsicherheit bis zu einem gewissen Grade verringert werden könnte, wenn als Ausgangspunkt der Berechnung vorzugsweise nur solche Kristalle herangezogen werden, deren einzelne reine Komponenten möglichst geringe Unterschiede des Atomabstands aufweisen. Jedoch sind auch bei Beobachtung dieser Vorsichtsmassregel bedeutende Diskrepanzen noch nicht ausgeschlossen.

2. Als Beispiel diene eine Silber-Aluminium-Legierung mit 31,01 Atomprozent Aluminium. Bei dieser Legierung beträgt der Unterschied der Atomabstände der einzelnen reinen Komponenten Silber und Aluminium bloss 0,9^o/_o²⁾. Aus den Gitterkonstanten dieser in der Zwölferkoordination der dichtesten hexagonalen Packung auftretenden Legierung errechnet Goldschmidt den

1) Z. physikal. Ch. 133. 1928. 399. — Trans. Faraday Soc. 25. 1929. 262, 263 und 280.

2) Goldschmidt, Z. physikal. Ch. 133. 1928. 407 bis 408.

Radius des Aluminiums in dieser Koordination zu $1,405 \text{ \AA}$ bzw. $1,399 \text{ \AA}$, entsprechend der jeweils benutzten Berechnungsformel. Nun erhält man aber aus der Gitterkonstante des kubischen flächenzentrierten reinen Aluminiums als Radius desselben in der Zwölferkoordination, der dichtesten kubischen Packung $1,429 \text{ \AA}$. Nach Goldschmidt sollten diese Arten der Zwölferkoordination praktisch oder absolut gleiche Atomabstände aufweisen ¹⁾, bzw. sollte der Unterschied dieser Atomabstände jedenfalls weniger als 1% betragen ²⁾. Hier aber ergibt sich der Atomabstand der hexagonalen Packung um 1,7 bzw. 2,1% geringer als derjenige der kubischen Packung. Andererseits sollte nach Goldschmidt beim Übergang von der Zwölfer- zur Achterkoordination eine Verminderung des Atomabstands um etwa 3% stattfinden ³⁾. Der aus der angeführten Silber-Aluminium-Legierung berechnete Atomabstand des Aluminiums in der Zwölferkoordination fällt also weit ausserhalb des für die Zwölferkoordination zulässigen Schwankungsbereichs, da er schon halbwegs zwischen dem der Zwölfer- und dem der Achterkoordination zugeschriebenem Bereich liegt.

3. Die an sich plausibel erscheinende Annahme, dass die Unsicherheit der Berechnung des Atomradius der einen Komponente aus den Atomabständen des Mischkristalls und der anderen Komponente verringert werden kann, wenn man als Ausgangspunkt der Berechnung vorzugsweise nur solche Kristalle heranzieht, deren einzelne reine Komponenten möglichst geringe Unterschiede des Atomabstandes aufweisen, ist somit nicht stets stichhaltig. Dass im betrachteten Fall der aus dem Mischkristall errechnete Wert des Radius von Aluminium gerade kleiner und nicht grösser ausfällt, als der aus reinem Aluminium errechnete Wert, rührt daher, dass die Bildung von Aluminium-Silber-Legierungen mit einer Kontraktion verknüpft ist ⁴⁾. In diesem und ähnlichen Fällen ist die Berechnung der Atomabstände der einen Komponente aus den Atomabständen des Mischkristalls und der anderen Komponente nur durchführbar, wenn man weiss, wie die Kontraktion von der Zusammensetzung der Legierung abhängt.

1) Goldschmidt, Z. physikal. Ch. 133. 1928. 414 bis 416.

2) Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps-Akademi 1926-I. Nr. 2. S. 47.

3) Z. physikal. Ch. 133. 1928. 415. — Trans. Faraday Soc. 25. 1929. 281.

4) Arne Westgren und Arne Almin, Z. physikal. Ch. B. 5. 1929. 25.

Ob die Unterschiede der Atomabstände der beiden reinen Komponenten viel oder wenig differieren, fällt hierbei nicht ins Gewicht. Im allgemeinen wird eine Berechnung des Atomradius der einen reinen Komponente aus den Atomabständen der anderen Komponente und des Mischkristalls stets unsicher sein, sofern nur Mischkristalle einer einzigen Zusammensetzung vorliegen. Nur eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Atomabstände des fraglichen Mischkristalls von der Zusammensetzung desselben könnte die nötigen Anhaltspunkte für eine derartige Berechnung liefern, da ja Mischkristallbildungen allgemein mit Volumänderungen verknüpft sind¹⁾.

4. Obgleich nun aus den Berechnungen von Goldschmidt gefolgert werden kann, dass eine gegebene Atomabstandsänderung einer bestimmten Änderung der Koordinationsart und -zahl zukommt, muss dennoch eine *schärfere* Prüfung des Zusammenhangs zwischen Atomabständen und Koordinationsart und -zahl auf dem von Goldschmidt eingeschlagenen Wege der Zeit vorbehalten werden, wo wir bereits eine tiefere Einsicht in den Zusammenhang des Atomabstands eines metallischen Mischkristalls mit denjenigen seiner Komponenten besitzen. Es ist also eine *einwandfreie schärfere* Prüfung der eingangs aufgestellten Behauptung nur durch Vergleich der Atomabstände an der Hand einer Erscheinung möglich, wo der Einfluss der *Anordnung* und der *Anzahl* der Atome auf die Grösse des Atomabstandes rein und allein hervortritt, ohne dass die *Art* der Atome dabei mitspielen könnte. Eine vergleichende Zusammenstellung also, welche nur den Einfluss der *Strukturänderung* auf den Abstand der Nachbaratome zeigen soll, müsste sich auf Kristalle ein und derselben Stoffart beschränken, damit nicht neben dem gesuchten Einfluss der *Strukturänderung* noch gleichzeitig der Einfluss einer *Stoffänderung* zum Ausdruck gelangt. Eine derartige Erscheinung liegt vor in der Allotropie und Polymorphie: denn die Änderung der Atomabstände bei allotropen und polymorphen Umwandlungen ist ausschliesslich bewirkt durch die *Geometrie* des Gitters, während der Einfluss des *Stoffes* des Gitters ausgeschaltet ist. Mit anderen Worten: der *Substitutionseffekt* ist hier eliminiert; geblieben ist nur der *Koordinationsseffekt*, und also sind die dennoch dabei auftretenden Unterschiede der Atomabstände allein durch die *Strukturgeometrie* begründet.

1) Walter Ekman, Z. physikal. Ch. B. 12. 1931. 76 bis 77.

5. Als denkbare Wege zur Berechnung des Verhältnisses der Atomabstände bei allotropen und polymorphen Umwandlungen kämen in Betracht: (1) die Berechnung aus den Werten der Gitterkonstanten der im Umwandlungspunkt oder -gebiet koexistierenden Gitter; (2) die Berechnung aus den Werten der Gitterkonstanten ineinander übergehender Gitter zu beiden Seiten des Umwandlungspunkts oder -gebiets; (3) die Berechnung aus den Werten der Volum- und Längesprünge im Umwandlungspunkt oder -gebiet oder aus den Dichteunterschieden zu beiden Seiten derselben; (4) die Berechnung aus den Unterschieden der Ausdehnungskoeffizienten zu beiden Seiten des Umwandlungspunkts oder -gebiets. Die letzte Möglichkeit ist die weitaus unzuverlässigste, jedoch besitzt auch die vorletzte im allgemeinen nicht dieselbe Zuverlässigkeit wie die beiden ersten. Denn es ist oftmals schwierig, mittelst der gebräuchlichen Methoden zuverlässige Werte der Volum- und Längesprünge oder der Dichteunterschiede zu erhalten. Es sind ja die Proben häufig von Rissen durchzogen, auch enthalten sie Blasenlöcher und Schlackeneinschlüsse. Die röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten sind daher wohl für viele Substanzen die zuverlässigsten Ausgangsgrößen zur Berechnung der Verhältnisse der Atomabstände bei Änderung der Koordinationsart und -zahl. Daher sollen im weiteren nur die beiden ersten Wege herangezogen werden.

Berechnungsformeln.

6. Übergang aus der kubischen flächenzentrierten in die kubische raumzentrierte Anordnung. Es sei d_f bzw. d_r der Abstand nächster Nachbaratome im kubischen flächen- bzw. raumzentrierten Gitter im Umwandlungspunkt oder -gebiet. Setzt man $\delta d = d_r - d_f$, so ist die relative Abstandsänderung nächster Nachbaratome bei der Umordnung der Atome aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung, bezogen auf den Abstand im flächenzentrierten Gitter, gleich

$$\frac{\delta d}{d_f} = \frac{d_r}{d_f} - 1. \quad (1)$$

Aus der Geometrie der kubischen raum- und flächenzentrierten Gitter aber haben wir

$$\left. \begin{aligned} d_r &= a_r \sqrt{3/2} \\ d_f &= a_f / \sqrt{2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

als Beziehung zwischen den Abständen nächster Nachbaratome d_r bzw. d_f und den als Gitterkonstanten dienenden Kantenlängen a_r bzw. a_f der Grundwürfel des kubischen raum- bzw. flächenzentrierten Gitters im Umwandlungspunkt oder -gebiet. Bei Benutzung dieser Beziehungen wird der Ausdruck (1) für die Abstandsänderung

$$\begin{aligned} \frac{\delta d}{d_f} &= \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \frac{a_r}{a_f} \\ &= 1,225 a_r/a_f - 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Um auch in den Fällen die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome ohne Zwischenrechnungen herzuleiten, wo Volumina pro Atom, nicht aber Gitterkonstanten gegeben sind, ersetzen wir in Formel (3) das Verhältnis der Gitterkonstanten durch das Verhältnis der entsprechenden Volumina pro Atom. Aus der Geometrie der kubischen raum- und flächenzentrierten Gitter haben wir

$$a_r / a_f = (v_r / 2 v_f)^{1/3}$$

als Beziehung zwischen den Gitterkonstanten a_r bzw. a_f und den Volumina pro Atom v_r bzw. v_f des kubischen raum- bzw. flächenzentrierten Gitters im Umwandlungspunkt oder -gebiet. Mithin ersetzt sich Formel (3) durch

$$\frac{\delta d}{d_f} = 0,9723 \sqrt[3]{\frac{v_r}{v_f}} - 1. \quad (4)$$

7. Übergang aus der dichtesten kubischen in die dichteste hexagonale Anordnung. Bezeichnet d_k bzw. d_h den Abstand nächster Nachbaratome im Gitter der kubischen bzw. hexagonalen dichtesten Anordnung im Umwandlungspunkt oder -gebiet, so ist die relative Abstandsänderung nächster Nachbaratome bei der Umordnung der Atome aus der kubischen in die hexagonale Anordnung, bezogen auf den Abstand im kubischen Gitter, gleich

$$\frac{\delta d}{d_k} = \frac{d_h}{d_k} - 1.$$

Aus der Gittergeometrie der kubischen dichtesten Anordnung haben wir wie zuvor

$$d_k = a_k / \sqrt{2},$$

wenn die Gitterkonstante der kubischen dichtesten Anordnung nun mit a bezeichnet wird. Andererseits ergibt sich aus der Gitter-

geometrie der hexagonalen dichtesten Anordnung, dass die zwölf nächsten Nachbarn eines gegebenen Atoms in zwei Gruppen zerfallen: nämlich sechs äquatoriale Nachbarn in gleichen Abständen

$$d_h = a_h$$

und sechs ausseräquatoriale Nachbarn in gleichen Abständen

$$\begin{aligned} d_b &= \sqrt{\frac{a_h^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \\ &= a_h \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{k^2}{4}}, \end{aligned}$$

wenn a_h die Basiskante, c die Höhe, $k = c / a_h$ das Achsenverhältnis der hexagonalen Grundzelle bezeichnen. Wir erhalten somit zwei Ausdrücke für die Berechnung der Abstandsänderungen: einen für Abstandsänderungen äquatorialer nächster Nachbarn

$$\begin{aligned} \delta d / d_k &= \sqrt{2} a_h / a_k - 1 \\ &= 1,414 a_h / a_k - 1, \end{aligned} \quad (5)$$

und den anderen für Abstandsänderungen ausseräquatorialer nächster Nachbarn

$$\frac{\delta d}{d_k} = \frac{a_h}{a_k} \sqrt{\frac{2}{3} + \frac{k^2}{2}} - 1. \quad (6)$$

8. Veranschlagung des Einflusses von Beimengungen. Es ist oben der Meinung Ausdruck gegeben worden, dass die röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten zur Berechnung der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung der Atome aus einer gegebenen Anordnung in eine andere zuverlässiger seien, als andere diesbezügliche Beobachtungen. Nun liegt aber die Gefahr bei Heranziehung der röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten in der Abhängigkeit derselben von unerwünschten oder unerwähnten Beimengungen in der zu untersuchenden Substanz. Die aufgestellten Berechnungsformeln (3) bis (6) enthalten jedoch nicht Gitterkonstanten der einen oder anderen Atomanordnung an und für sich, sondern stets nur Verhältnisse der Gitterkonstanten. Dadurch aber wird der Einfluss, den unerwünschte oder unerwähnte Beimengungen auf die Gitterkonstanten ausüben, in den aus ihnen abgeleiteten Abstandsänderungen nächster Nachbaratome aufgehoben. Denn enthält die zu untersuchende Substanz als Beimengungen Fremdstoffe, so ersetzen sich die in den Formeln (3) bis (6) auftretenden Verhältnisse von der Art a_1/a_2 durch die Verhältnisse

Druckfehlerberichtigung.

Auf Seite 11 muss die linke Seite der zweiten Formel

$$\frac{\mathbf{a}_1 \pm \delta \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \pm \delta \mathbf{a}_2} \text{ lauten und nicht } \frac{\mathbf{a}_1 \pm \delta \mathbf{a}_1/\mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \pm \delta \mathbf{a}_2/\mathbf{a}_2}.$$

$$\frac{a_1 \pm \delta a_1}{a_2 \pm \delta a_2} \approx \frac{a_1}{a_2} \left(1 \pm \frac{\delta a_1}{a_1} \mp \frac{\delta a_2}{a_2} \right),$$

wo δa_1 und δa_2 die durch die Beimengungen bewirkten Veränderungen der Gitterkonstanten bedeuten. Nun ist aber das Vorzeichen von δa_1 stets gleich demjenigen von δa_2 , denn Beimengungen, die eine Dehnung oder Schrumpfung des einen Gitters bewirken, bewirken desgleichen eine Dehnung oder Schrumpfung des anderen Gitters. Auch die relativen Änderungen der Gitterkonstanten beider Gitter $\delta a_1/a_1$ und $\delta a_2/a_2$ können als praktisch gleich gesetzt werden. Mithin gilt für unseren Zweck als genügende Annäherung

$$\frac{a_1 \pm \delta a_1/a_1}{a_2 \pm \delta a_2/a_2} \approx \frac{a_1}{a_2},$$

mit anderen Worten, die Werte der nach den Formeln (3) bis (6) berechneten Abstandsänderungen werden von den Beimengungen nicht merklich beeinflusst.

Elemente.

Eisen.

9. Unter den Elementen ist bislang Eisen das einzige, das je nach der Temperatur ein kubisches raumzentriertes oder ein kubisches flächenzentriertes Gitter aufweist. Nach Arne Westgren¹⁾ besitzen α -, β - und δ -Eisen kubische raumzentrierte Gitter, γ -Eisen aber ein kubisches flächenzentriertes Gitter. Folglich lässt sich am Eisen die Umordnung aus der flächenzentrierten Anordnung in die raumzentrierte in zwei gesonderten Punkten beobachten: das eine Mal bei der Umwandlung des γ -Eisens in β -Eisen im Umwandlungspunkt A_3 bei 921°C ²⁾ und das andere Mal bei der Umwandlung des γ -Eisens in δ -Eisen im Umwandlungspunkt A_4 bei 1401°C ¹⁾. Zur Berechnung der Abstandsänderung nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der flächenzentrierten Anordnung in die raumzentrierte sind somit die Gitterkonstanten dieser beiden Gitter in den Umwandlungspunkten A_3 und A_4 geeignet. Gitterkonstanten im Umwandlungspunkt A_3 sind nicht bestimmt worden, wohl aber lassen sich Gitterkonstanten im Umwandlungspunkt A_4 aus den Beobachtungen von Westgren und Phrag-

1) Engineering 111. 1921. 728 und 757. — Arne Westgren und Gösta Phragmén, Z. physikal. Ch. 102. 1922. 109.

2) O. L. Roberts, Phys. Rev. 35. 1930. 1426.

mén herleiten¹⁾. Es haben nämlich Westgren und Phragmén einen Eisendraht von 0,3 mm Durchmesser aus vaakumgeschmolzenem Elektrolyteisen von Heraeus, dessen Eisengehalt mehr als 99,98% betrug, bei verschiedenen Temperaturen durchstrahlt.

10. Verfahren Westgren und Phragmén so, dass sie den Erhitzungsstrom, der den zu durchstrahlenden Draht bei 1425°C halten sollte, alle fünf Minuten unterbrachen, wodurch das Eisen in das α -Gebiet hinab abgekühlt wurde, so erhielten sie auf demselben Photogramm sowohl δ - als auch γ -Eisenlinien¹⁾. Auf diesem Photogramm sind die Interferenzlinien ziemlich undeutlich und breit, was seine Ursache darin hat, dass der Eisendraht bei dieser hohen Temperatur äusserst weich und biegsam ist. Deswegen konnte nicht vermieden werden, dass der Draht infolge der Torsion und der Kapillarkräfte des stromführenden Quecksilbers unregelmässig aus der zentralen Lage hinausgebogen wurde. Es bewirkten ferner die Papierhülle des Films und die Verschlussanordnung rings um das Loch im Film, dass letzterer nicht genau zylindrisch um den Eisendraht orientiert war. Schliesslich war auch das einfallende Röntgenstrahlenbündel nicht genau parallel, sondern schwach divergent, und es schrumpfte der Film bei der Behandlung ein wenig zusammen. Um die Wirkung dieser sämtlichen Fehler der experimentellen Anordnung zu eliminieren, wurde ein bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommenes Photogramm mit einem theoretisch berechneten idealen α -Eisenphotogramm verglichen. Die durch die unvermeidlichen Versuchsfehler bewirkte Verschiebung der Interferenzlinien konnte dadurch bestimmt werden, und da die Orientierung des Films bei sämtlichen Aufnahmen in der Kamera für höhere Temperaturen genau dieselbe war, konnten dadurch die Photogramme in einfacher Weise korrigiert werden.

11. Aus zwei auf die beschriebene Art erhaltenen und korrigierten Photogrammen berechnen Westgren und Phragmén die Gitterkonstanten der raum- und der flächenzentrierten Phase zu $a_r = 2,93\text{Å}$ und $a_f = 3,68\text{Å}$ ²⁾. Aus diesen Angaben errechnet sich die Abstandsänderung nächster Nachbaratome nach Formel (3) zu

$$\delta d / d_f = -2,5\%.$$

Mithin führt die Umordnung der Eisenatome aus der kubischen flächenzentrierten in die kubische raumzentrierte Anord-

1) Z. physikal. Ch. 102. 1922. 4 bis 6. — Engineering 113. 1922. 631.

2) Z. physikal. Ch. 102. 1922. 8.

nung im Umwandlungspunkt A_4 zu einer Abnahme der Abstände nächster Nachbaratome um 2,5%. (Anhangsweise sei erwähnt, dass Seikichi Sâto den Längensprung im A_4 -Punkt an einem vakuumgeschmolzenen elektrolytischen Eisenstahl dilatometrisch bestimmt hat. Der von ihm gefundene Wert des Längensprungs ist $\delta l/l_t = 0,000851$ ¹⁾). Setzt man diesen Wert in Formel (4) ein, so errechnet sich die Abstandsänderung zu

$$\delta d / d_t = -2,7\%$$

also nur um 0,2% grösser als aus den Röntgendaten. Am selben Stahl hat Sâto auch den Längensprung im A_3 -Punkt bestimmt. Hier fand er $\delta l/l_t = 0,00282$ ²⁾). Setzt man diesen Wert in Formel (4) ein, so errechnet sich die Abstandsänderung im A_3 -Punkt zu

$$\delta d / d_t = -2,5\%$$

Thallium und Cer.

12. Gitter sowohl kubischer als hexagonaler dichtester Anordnung werden den Elementen Thallium und Cer zugeschrieben. Thallium hat ein Gitter hexagonaler dichtester Anordnung von Zimmertemperatur bis 225° C und ein Gitter kubischer dichtester Anordnung von 225° C bis zum Schmelzpunkt ³⁾). Die Gitterkonstanten im Umwandlungspunkt sind für Thallium jedoch nicht bestimmt worden. Eine Berechnung der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der kubischen in die hexagonale Anordnung ist deshalb aus den Formeln (5) und (6) nicht möglich*. — Cer besteht nach Albert W. Hull anscheinend aus einem Gemisch der dichtesten kubischen und dichtesten hexagonalen Anordnung mit den Gitterkonstanten $a_k = 5,12$ Å für das kubische Gitter, sowie $a_h = 3,65$ Å und $k = 1,62$ für das hexagonale Gitter ⁴⁾). Aus diesen Angaben ergibt sich als Abstandsdifferenz nächster Nachbaratome in der hexagonalen und in der kubischen Anordnung nach Formel (5)

$$\delta d / d_k = 0,8\%$$

1) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 14. 1925. 527.

2) " " " " 14. 1925. 521.

3) Sinkiti Sekito, Z. Kristallogr. 74. 1930. 201.

4) Phys. Rev. 18. 1921. 89.

*) Anhangsweise sei erwähnt, dass für die Geringfügigkeit dieser Abstandsänderung bei der Umwandlung die Geringfügigkeit des jüngst wiederum neu errechneten Längensprunges daselbst spricht. Es beträgt nämlich nach A. Schulze (Z. Metallk. 22. 1930. 309) die durch die Umwandlung hervorgerufene Zusammenziehung bloss etwa 0,02%. (Anmerkung bei der Korrektur.)

für nächste Nachbaratome in der Äquatorialebene, und nach Formel (6)

$$\delta d / d_k = 0,3\%$$

für ausseräquatoriale nächste Nachbaratome.

Kobalt.

13. Kobalt hat zwei Umwandlungspunkte: einen bei etwa 450° C und den anderen bei etwa 1015° C¹⁾. Unterhalb des ersten und oberhalb des zweiten Umwandlungspunkts hat Kobalt ein Gitter hexagonaler dichtester Anordnung, zwischen diesen Umwandlungspunkten ein Gitter kubischer dichtester Anordnung. Die Gitterkonstanten in den Umwandlungspunkten sind jedoch nicht bestimmt worden. Eine Berechnung der Abstandsänderung nächster Nachbaratome ist somit nicht durchführbar. Eine Schätzung ist aber möglich auf Grund der Beobachtung von Hull, dass getemperte oder aus Kobaltoxyd reduzierte oder elektrolytisch hergestellte Kobaltpulver nicht nur hexagonale, sondern anscheinend auch kubische dichteste Anordnung zeigen²⁾. Nach Hull beträgt das Achsenverhältnis des hexagonalen Kobalts 1,633 und der Abstand nächster Nachbaratome sowohl in der kubischen als in der hexagonalen Anordnung 2,514 Å. Die Abstandsdifferenzen nächster Nachbaratome in der kubischen und in der hexagonalen Anordnung wären demnach Null. (Anhangsweise sei erwähnt, dass für die Geringfügigkeit der Abstandsänderungen bei der Umwandlung auch dilatometrische Messungen von H. Masumato sprechen, der für den Längensprung im unteren Umwandlungspunkt 0,08% findet³⁾. Einen nur wenig abweichenden Wert für diesen Längensprung, nämlich 0,07%, errechnet auch Sekito aus den Gitterkonstanten bei Zimmertemperatur und 700° C und dem Ausdehnungskoeffizienten von Kobalt⁴⁾.

Legierungen.

Heranziehung von Legierungen zur Berechnung der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome.

Das Abwechseln homogener und heterogener Phasen.

14. Weitere Daten zur Berechnung der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der kubischen

1) Sterling B. Hendricks, M. E. Jefferson und J. F. Shultz, Z. Kristallogr. 73. 1930. 380.

2) Phys. Rev. 17. 1921. 577 bis 578.

3) Kinzoku no kenkyu 2. 1925. 877. (Zitiert nach Sekito, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 16. 1927. 553.)

4) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 16. 1927. 553.

flächenzentrierten Anordnung in die kubische raumzentrierte Anordnung oder in die hexagonale dichteste Anordnung lassen sich aus dem Studium von Legierungen gewinnen. Legiert man ein als Ausgangsstoff gewähltes Metall mit sehr bescheidenen Mengen eines passend gewählten zweiten Metalls, so lässt sich eine homogene einphasige, dem Ausgangsstoff ähnelnde Legierung erzielen. Dieses Einphasensystem ist existenzfähig bis zu einem gewissen Gehalt der Legierung an der zweiten Komponente: bis zur Löslichkeits- oder Sättigungsgrenze der zweiten Komponente in der ersten. Übersteigt der Anteil der zweiten Komponente die Löslichkeits- oder Sättigungsgrenze, so veranlasst der Überschuss der zweiten Komponente über diesen Grenzbetrag die Entstehung einer neuen Phase neben der erstentstandenen Phase: es ergibt sich ein heterogenes Zweiphasensystem. Mit wachsendem Gehalt an der zweiten Komponente wächst von nun an in der Legierung der Anteil der zweiten, jüngst hinzugekommenen Phase und fällt der Anteil der ersten, ursprünglichen Phase. Schliesslich ist der Gehalt der Legierung an der zweiten Komponente so weit gestiegen, dass die erste Phase völlig von der zweiten abgelöst worden ist, die Legierung besteht wiederum bloss aus einer Phase: das heterogene Zweiphasengebiet ist abgelöst worden vom neuen homogenen Einphasengebiet. Wie das erste Einphasengebiet, so ist auch das neue Einphasengebiet im allgemeinen existenzfähig bloss bis zu einem gewissen Gehalt der Legierung an der zweiten Komponente, einer neuen Löslichkeits- oder Sättigungsgrenze, wo auch dieses homogene Einphasengebiet von einem neuen heterogenen Zweiphasengebiet abgelöst wird, und so fort. Beim beschriebenen Vorgang haben wir es also jeweils mit zwei Grenzkonzentrationen zu tun: die eine ist diejenige, bei der das heterogene Zweiphasengebiet einsetzt, die andere diejenige, bei der es aussetzt. Beiderseits dieser Grenzkonzentrationen liegen homogene Gebiete einphasiger Systeme, die das Gebiet des heterogenen Zweiphasensystems, das Übergangs- oder Umordnungsgebiet, flankieren.

Gitterkonstanten in Ein- und Zweiphasengebieten.

15. Röntgenographisch äussert sich der beschriebene Vorgang darin, dass die hinzukommenden Fremdatome der zweiten Komponente anfänglich nicht die von den Atomen des Ausgangs-

stoffes gebildete Raumgruppe ändern, sondern nur die Dimensionen des von ihnen gebildeten Gitters: je nach dem Fall eine Erweiterung oder Verengung des Gitters des Ausgangsstoffes bewirkend. Mit steigender Anzahl der Fremdatome entfernen sich die Dimensionen des Gitters der Legierung mehr und mehr von denjenigen des Ausgangsstoffes. Dieser Vorgang dauert an bis zur Erreichung der das Einphasensystem begrenzenden Löslichkeits- oder Sättigungsgrenze, wo die Gitterdimensionen ihre Grenzwerte erreichen. Ist aber die Löslichkeitsgrenze erreicht, so führt eine Überschreitung derselben durch Zufuhr weiterer Fremdatome nicht mehr zu Änderungen der erlangten Gitterdimensionen der Raumgruppe des Ausgangsstoffes, sondern es beginnt nun eine allmähliche Umordnung der Atome aus der Raumgruppe des Ausgangsstoffes in eine andere, neue Raumgruppe. Diese mit dem Eintritt in das Zweiphasengebiet begonnene Umordnung setzt sich fort mit dem Zuwachs der Zahl der Fremdatome, bis alle Atome der Legierung sich aus der anfänglichen Anordnung in die neue umgeordnet haben, welche Umordnung bei Erreichung der zweiten Löslichkeits- oder Sättigungskurve vollständig durchgeführt ist. Hier ist die Raumgruppe des Ausgangsstoffes durch eine neue Raumgruppe ersetzt. Mit Überschreitung dieser zweiten Löslichkeits- und Sättigungskurve durch Vergrößerung der Anzahl der Fremdatome treten wir wiederum in ein Einphasengebiet, in dasjenige des neuetablierten Gitters hinein, und nun setzt ein und wiederholt sich, mit der etablierten neuen Raumgruppe, ein Vorgang, der ähnlich ist demjenigen, dem die anfängliche Raumgruppe unterlag.

16. Verfolgen wir den Gang der Gitterkonstanten der Legierung in den sich ablösenden Gebieten graphisch durch Zeichnung von Kurven, die den Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten der Raumgruppen und den Konzentrationen der Legierung darstellen, so ergibt sich ein monotoner und stetiger Gang in den Bereichen der Einphasengebiete. Ferner finden wir beim Eindringen aus dem einen wie dem anderen Einphasengebiet in das Zweiphasengebiet, dass die eine wie die andere Kurve mit scharfem Knick in eine Parallele zur Abszissenachse umbiegt. Die Abszissen dieser Knicke liegen also auf den Grenzen zwischen den Einphasengebieten und dem Zweiphasengebiet, und die Ordinaten dieser Knicke geben die Gitterkonstanten sowohl an den Grenzen der Einphasengebiete mit dem Zweiphasengebiet, als auch im Zwei-

phasengebiet. Diese Werte der Gitterkonstanten sind es, die wir zur Berechnung der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus einer gegebenen Raumgruppe in eine andere heranzuziehen haben. Denn die Werte der Gitterkonstanten an den Grenzen der Einphasengebiete mit dem Zweiphasengebiet, bzw. im Zweiphasengebiet sind Werte, bei denen sich die Umordnung aus der einen Raumgruppe in die andere vollzieht; es sind diese Gitterkonstanten Grenzwerte, bei denen sowohl die eine als die andere Raumgruppe noch gerade bestehen kann und deren Überschreitung zur Umordnung aus der einen Raumgruppe in die andere führt. Wir werden deshalb vorerst unter den Legierungen solche aussuchen, für die die Gitterkonstanten im Zweiphasengebiet bekannt sind, da wir bei diesen Legierungen ohne weiteres die gesuchten Abstandsänderungen benachbarter Atome berechnen können. Hernach werden wir noch Legierungen, für die die Gitterkonstanten im Zweiphasengebiet nicht bekannt sind, heranziehen, und zwar solche, für die eine genügende Anzahl von so verteilten Werten für Gitterkonstanten in den Einphasengebieten vorliegen, dass eine Extrapolation bis zu den Grenzen des Zweiphasengebiets gerechtfertigt ist, und werden dann die extrapolierten Werte zur Berechnung der Abstandsänderungen benutzen.

Volumina pro Atom in Ein- und Zweiphasengebieten.

17. Die Volumina pro Atom sind monotone eindeutige Funktionen der Gitterkonstanten. Nimmt man also als Ordinaten statt der Gitterkonstanten die Volumina pro Atom, so müsste die den Zusammenhang zwischen den Volumina pro Atom und den Konzentrationen darstellende Kurve einen ähnlichen Verlauf aufweisen, wie diejenige zwischen Gitterkonstanten und Konzentrationen. Die Kurven der Volumina pro Atom müssten demnach in Gebieten homogener Phasen stetig verlaufen und beim Überschreiten der diese Gebiete abschliessenden Löslichkeitsgrenzen mit scharfen Knicken in Parallelen zur Abszisse umbiegen. Die Ordinaten dieser Knickstellen bzw. die Höhen der Parallelen über der Abszissenachse geben die Volumina pro Atom im Übergangsbereich, also die Volumina pro Atom bei der Umordnung aus der einen Raumgruppe in die sie ablösende. Es könnte nun scheinen, als ob der hier skizzierte Gang des Volumens pro Atom mit der Konzentration im direkten Widerspruch stehe mit der

von Westgren und Almin hervorgehobenen überraschenden Tatsache, dass in einer Reihe von Legierungen, in denen bis fünf verschiedene Phasen auftreten, das Volumen pro Atom sich doch fast kontinuierlich das ganze System hindurch verändert¹⁾. Dem ist jedoch nicht so. Die glatte Kurve, die den kontinuierlichen Gang des Volumens pro Atom anzeigt, besteht beispielsweise im Fall von Kupfer-Zink-Legierungen prinzipiell aus den 9 in der Abbildung 1 hervorgehobenen einzelnen Abschnitten,

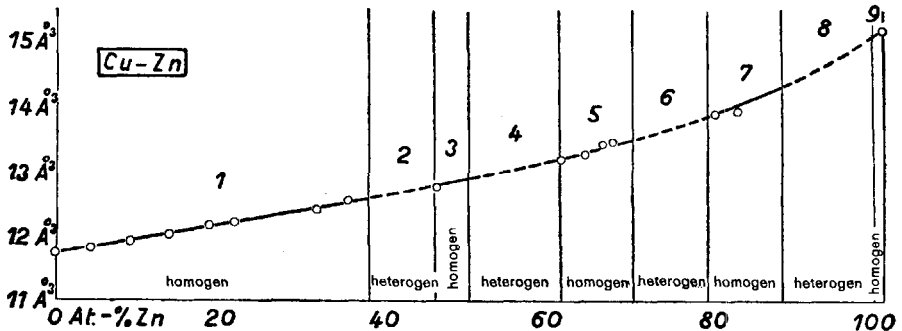


Abb. 1. Die Kontinuität des Volumens pro Atom in Cu-Zn-Legierungen nach Angaben von Westgren und Almin.

die aber im gegebenen Fall glatt ineinander übergehen. Diese Abschnitte zerfallen ihrem Wesen nach in zwei Gruppen. Zu der einen gehören die ausgezogenen Abschnitte der homogenen Phasen 1, 3, 5, 7 und 9, zu der anderen die gestrichelten Abschnitte 2, 4, 6 und 8 der heterogenen Phasen. Der Anstieg der ausgezogenen Kurvenstücke ist bedingt durch das Ansteigen des Volumens pro Atom infolge eines Anwachsens der Gitterkonstanten der betreffenden Raumgruppen. Den Anstieg der gestrichelten Kurven bedingt hingegen die Verdrängung der in den Verband der vorhergehenden Raumgruppe eingehenden Atome durch Atome, die in den Verband der nachfolgenden, mehr Raum beanspruchenden Raumgruppe eingehen. Im homogenen Gebiet zeigt die Kurve den Anstieg des zu einer bestimmten Raumgruppe gehörenden Volumens pro Atom, im heterogenen Gebiet zeigt die Kurve den Anstieg des „Mischvolumens“, des Mittelwerts aus zu zwei verschiedenen Raumgruppen gehörigen Volumina pro Atom.

1) Z. physikal. Ch. B. 5. 1929. 19 bis 25.

18. Wenn die gestrichelten Kurvenstücke dennoch so in die ausgezogenen Kurvenstücke hineinpassen, dass sie eine beinahe glatte Kurve bilden, so ist das an und für sich eine bemerkenswerte Tatsache und kommt dadurch zustande, dass die Breiten der Übergangsgebiete und die Grössen der Volumänderungen pro Atom aufeinander abgepasst sind. Es werden nämlich die Atome aus der einen Anordnung in die andere nicht alle mit einem Mal übergeführt, sondern es erstreckt sich diese Umordnung über ein endliches Gebiet von wechselnder Zusammensetzung, weil ja die Gebiete homogener Phasen jeweils nicht unmittelbar aneinanderstossen, sondern stets durch ein Übergangsgebiet getrennt sind. Es vollzieht sich also die Umgruppierung allmählich, Atom nach Atom: die Makro-Umgruppierung aus der einen Anordnung in die andere vollzieht sich stufenweise durch Mikro-Umgruppierungen. Demgemäss wirkt sich der Unterschied des Volumens pro Atom beider Phasen in der diesbezüglichen Kurve auch nicht aus durch einen Sprung bei einer bestimmten Zusammensetzung der Legierung, sondern in einem steten Anstieg der Kurve im Übergangsgebiet. Dadurch ist der kontinuierliche Verlauf des Volumens pro Atom gewährleistet und erscheint die diesbezügliche Kurve dennoch als eine glatte Kurve. Die Ordinaten der auf den Löslichkeitsgrenzen liegenden Enden der ausgezogenen Kurvenstücke geben demnach die Volumina pro Atom entsprechender Gitter in den Übergangsgebieten. Sind diese Ordinaten ermittelt, so lassen sich aus ihnen die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der einen Raumgruppe in die andere errechnen.

Legierungen mit kubischen flächen- und raumzentrierten Gittern.

Cu-Zn-Legierungen.

19. Der eingerahmte Teil der Abbildung 2 gibt das aus dem Strukturbericht von P. P. Ewald und C. Hermann¹⁾ übernommene Zustandsschaubild des Kupfer-Zink-Systems. Von den sieben homogenen mit α , β , β' , γ , δ , ϵ und η bezeichneten Phasen sind alle, ausser der δ -Phase, röntgenographisch untersucht worden. Am unteren Rande der Abbildung 2 sind auf der Konzentrationsachse eingezeichnet die Lagen der von E. A.

1) Z. Kristallogr. Ergänzungsband: Strukturbericht 1913—1928. 1931. 533.

Owen und G. D. Preston¹⁾, Arne Westgren und Gösta Phragmén²⁾, sowie Arthur Phillips und L. W. Thelin³⁾ röntgenographisch untersuchten Proben und die diesen zukommende Gittertypen, soweit es sich um die α -, β - und β' -Phase handelt.

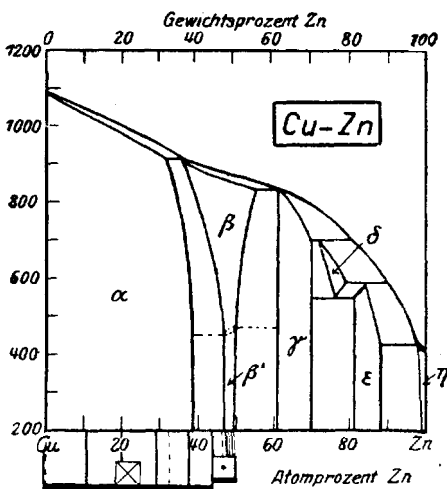


Abb. 2. Im Rahmen das Zustandschaubild des Cu-Zn-Systems aus dem Strukturbericht. Unterhalb die Verteilung der von Owen und Preston (⊠), Westgren und Phragmén (⊙), Phillips und Thelin (⊓) untersuchten Proben und deren Gittertypen, soweit sie kubisch flächen- oder raumzentriert sind. Die Angaben des Zustandschaubilds und der Röntgenanalyse decken sich.

Es entspricht somit der α -Phase ein kubisches flächenzentriertes Gitter und der β - und β' -Phase ein und dasselbe kubische raumzentriertes Gitter. Da die Angaben des Zustandschaubilds und der Röntgenanalyse sich decken, so können die Grenzen der Gebiete des flächen- und des raumzentrierten Gitters mit denjenigen der α - bzw. β -Phase des Zustandschaubilds identifiziert werden. Es erstreckt sich somit das Gebiet der homogenen flächenzentrierten Phase von 0 bis 38 Atomprozent Zink, dasjenige der homogenen raumzentrierten Phase von 46 bis 49 Atomprozent Zink, und somit liegt das Umwandlungsgebiet aus der flächen- in die raumzentrierte Phase zwischen ungefähr 38 und 46 Atomprozent Zink.

20. Im Umordnungsgebiet sind Gitterkonstanten bestimmt worden von Owen und Preston für zwei Proben mit 43,0 Atomprozent Zink⁴⁾. Die eine dieser Proben wurde eine Stunde bei

1) Proc. Phys. Soc. London 36. 1923. 49 bis 65.

2) Phil. Mag. 50. 1925. 317 bis 324.

3) J. Franklin Inst. 204. 1927. 364.

4) Proc. Phys. Soc. London 36. 1923. 52 bis 56.

500° C, die andere 3 Stunden bei 400° C angelassen, um dann in Wasser abgeschreckt zu werden. Beide Proben zeigten nebeneinander ein flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstante $a_f = 3,701 \text{ \AA}$ und ein raumzentriertes mit der Gitterkonstante $a_r = 2,941 \text{ \AA}$. Bei Benutzung der Formel (3) errechnen sich aus ihnen die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung zu

$$\delta d/d_f = -2,5\%$$

Mithin ebenso gross wie im Fall von Eisen. Die Zuverlässigkeit der alleinstehenden Angaben der Gitterkonstanten aus dem Umordnungsgebiet lässt sich durch Heranziehung von Gitterkonstanten der homogenen flächen- bzw. raumzentrierten Phase prüfen. Es sollen ja die bis zu den Löslichkeitsgrenzen extrapolierten Kurven für die Gitterkonstanten der homogenen Phasen auf den Höhen der Gitterkonstanten des Zweiphasengebiets liegen. Gitterkonstanten für Legierungen aus den Gebieten der homogenen Phasen geben Owen und Preston, Westgren und Phragmén, sowie Phillips und Thelin.

21. Owen und Preston hatten ihre Legierungen aus dem Gebiet der homogenen flächenzentrierten Phase wiederholt abwechselnd ausgewalzt und auf 500° bis 600° C angelassen, um sie zum Schluss von 600° C in Wasser abzuschrecken. Aus dem Gebiet der homogenen raumzentrierten Phase untersuchten sie nur zwei Proben einer 47,95 Atomprozent Zink enthaltenden Legierung, von denen die eine von 550° C in Wasser abgeschreckt, die andere von 500° C auf 400° C abgekühlt und darauf in Wasser abgeschreckt wurde. Die Gitterkonstanten dieser Proben sind in Tabelle 1 wiedergegeben¹⁾. Die Angaben der Tabelle sind in der Abbildung 3 als offene Kreise eingetragen. Die durch die Kreise der homogenen flächenzentrierten Phase gelegte glatte

Tabelle 1.

Gitterkonstanten der homogenen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Cu-Zn-Legierungen nach Owen und Preston.

Atomprozent Zink	0,0	11,07	20,27	26,54	29,42	38,05	47,95
Gitterkonstanten in \AA a_f	3,605	3,633	3,657	3,658	3,668	3,696	
a_r							2,946

1) Proc. Phys. Soc. London 36. 1923. 60.

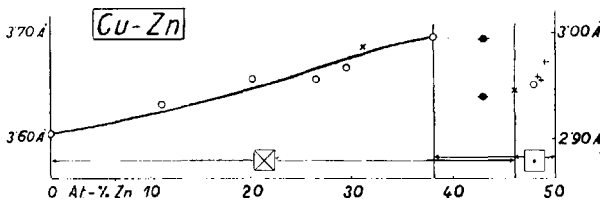


Abb. 3. Gitterkonstanten der kubischen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Cu-Zn-Legierungen nach Owen und Preston (○, ●), Westgren

und Phragmén (×), Phillips und Thelin (+). Links Masstab für die Gitterkonstanten der flächenzentrierten Phase, rechts für diejenigen der raumzentrierten Phase. Der Gang der Gitterkonstanten in beiden Einphasengebieten gewährleistet die Zuverlässigkeit der Gitterkonstanten im Zweiphasengebiet.

Kurve reicht bis zu 38,05 Atomprozent Zink. Der die Kurve abschliessende letzte Kreis liegt also schon auf der dem Zustandschaubild entnommenen Löslichkeitsgrenze. Die Gitterkonstante der diesem Kreis entsprechenden Legierung müsste somit der Gitterkonstante im Umordnungsgebiet gleich sein. Und in der Tat, die Ordinate im Endpunkt der Kurve, 3,692 Å, ist praktisch gleich der Ordinate, 3,695 Å, des höheren durchstrichenen Kreises des Umordnungsgebiets, die die Gitterkonstante des flächenzentrierten Gitters in diesem Gebiet darstellt. Der untere durchstrichene Kreis gibt die Gitterkonstante der raumzentrierten Phase im Umordnungsgebiet. Sie liegt, wie es auch sein soll, unterhalb der Gitterkonstante für die raumzentrierte Phase im homogenen Gebiet, da ja Zusätze von Zink das Gitter der Legierung erweitern.

22. Westgren und Phragmén haben Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten der homogenen Phasen ausgeführt an Legierungen, die durch Zusammenschmelzen von Elektrolytkupfer und Zink von Kahlbaum bereitet und nach Beendigung des Schmelzprozesses im Tiegel der Kühlung an der Luft überlassen wurden¹⁾. Die Röntgenaufnahmen ergaben für die homogene flächen- bzw. raumzentrierte Phase die in Tabelle 2 angeführten und in Abbildung 3 durch liegende Kreuze dargestellten Gitterkonstanten. Gitter-

Tabelle 2.

Gitterkonstanten der homogenen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Cu-Zn-Legierungen nach Westgren und Phragmén.

Atomprozent Zink	0,0	31,6	46,2
Gitterkonstanten in Å a_f	3,610	3,688	
a_r			2,945

1) Phil. Mag. 50. 1925. 317 bis 322.

konstanten der homogenen raumzentrierten Phase werden ferner gegeben von Phillips und Thelin¹⁾. Ihre entsprechenden Legierungen wurden 40 Stunden lang bei 440° bis 445°C angelassen und im Ofen gekühlt. Die Gitterkonstanten dieser Proben sind in Tabelle 3 angegeben und in Abbildung 3 durch stehende Kreuze gekennzeichnet.

Tabelle 3.

Gitterkonstanten der homogenen raumzentrierten Phase von Cu-Zn-Legierungen nach Phillips und Thelin.

Atomprozent Zink	48,10	48,20	48,95
Gitterkonstanten a_r in Å	2,958	2,956	2,974

Die Gitterkonstanten der Tabelle 2 sind an diejenigen des Steinsalzes angeschlossen, diejenigen der Tabelle 3 an die Gitterkonstanten reinen Kupfers. Aus der Verteilung der Gitterkonstanten im homogenen flächenzentrierten und im homogenen raumzentrierten Gebiet können die Anstiege der Gitterkonstanten dieser Phasen entnommen werden. Diese aus der Abbildung 3 abgeleiteten Anstiege gewährleisten aber die für die Gitterkonstanten der flächen- und der raumzentrierten Phase angenommenen Werte, die der Berechnung der Abstandsänderung zugrunde gelegt worden waren.

23. Zur nochmaligen Überprüfung des erhaltenen Resultats lassen sich Angaben von Westgren und Almin über Volumina pro Atom der Kupfer-Zink-Legierungen benutzen²⁾. Diese Angaben enthält Tabelle 4. Die Angaben dieser Tabelle sind in Abbildung

Tabelle 4.

Volumina pro Atom der homogenen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Cu-Zn-Legierungen nach Westgren und Almin.

Atomprozent Zink	0	4,2	9,1	13,7	18,8	21,3	31,7	35,4	46,2
Volumina pro Atom in Å ³ v_f	11,74	11,84	11,94	12,02	12,18	12,22	12,44	12,56	
v_r									12,77

4 durch offene Kreise wiedergegeben. Da nach dem Schmelzdiagramm das Umordnungsgebiet zwischen ungefähr 38 und 46 Atomprozent Zink liegt, so ersieht man aus Abbildung 4, dass es zur Bestimmung des Volumens pro Atom der flächenzentrierten Phase bloss einer sehr kurzen Extrapolation bedarf, die zum Wert $v_f = 12,6_0 \text{ Å}^3$ führt. Weiter entnimmt man dies er Abbil-

1) J. Franklin Inst. 204. 1927. 364.

2) Z. physikal. Ch. B. 5. 1929. 20.

dung, dass der in der Tabelle 4 verzeichnete Wert von $v_r = 12,77 \text{ \AA}^3$ bereits an der Grenze des raumzentrierten Gebiets liegt und somit als Volumen pro Atom der raumzentrierten Phase im Übergangsbereich angesprochen werden kann. Andererseits

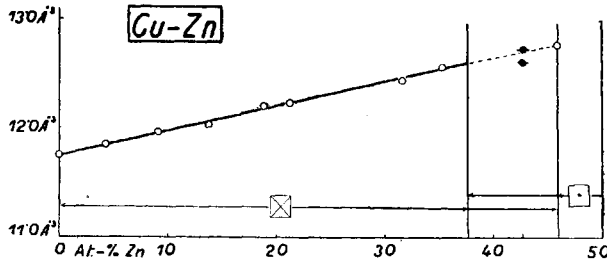


Abb. 4. Volumina pro Atom der kubischen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Cu-Zn-Legierungen nach Westgren und Almin (○) und nach Owen und Preston (●-●). Die Volumina pro Atom des Zweiphasenge-

biets schliessen sich den Grenzwerten der Volumina pro Atom in den Einphasengebieten gut an.

errechnen sich aus den Gitterkonstanten von Owen und Preston für das flächen- und das raumzentrierte Gitter im Übergangsbereich die Volumina pro Atom zu $12,61 \text{ \AA}^3$ für das flächenzentrierte Gitter und zu $12,71 \text{ \AA}^3$ für das raumzentrierte Gitter. Diese Werte sind in Abbildung 4 durch durchstrichene Kreise markiert, die sich, wie ersichtlich, den Grenzwerten der Volumina pro Atom der Einphasengebiete gut anschliessen. Unter Benutzung der aus Abbildung 4 entnommenen Zahlenangaben und der Formel (4) errechnet sich diesmal die Abstandsänderung nächster Nachbaratome zu

$$\delta d/d_i = -2,3\%$$

Mithin ergibt sich aus den angeführten Berechnungen, dass die Abstandsänderung nächster Nachbaratome von Kupfer-Zink-Legierungen bei der Umordnung aus der kubischen flächenzentrierten in die kubische raumzentrierte Anordnung zwischen $-2,3$ und $-2,5\%$ liegt.

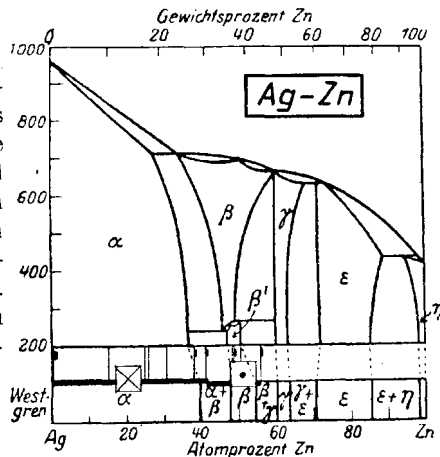
Ag-Zn-Legierungen.

24. Der obere eingerahmte Teil der Abbildung 5 gibt das aus dem Strukturbericht übernommene Zustandsschaubild des Silber-Zink-Systems¹⁾. Alle homogenen, in diesem Zustandsschaubild mit α , β , β' , γ , ε und η bezeichneten Phasen sind rönt-

1) Z. Kristallogr. Ergänzungsband: Strukturbericht 1913—1928. 1931. 552.

genographisch untersucht worden. Die Lagen der von Westgren und Phragmén¹⁾, sowie der von Westgren und Almin²⁾ röntgenographisch untersuchten Proben auf der Konzentrationsachse und die diesen zukommenden Gittertypen, soweit es sich um die Phasen α , β und β' handelt, sind im Mittelteil der Abbildung 5 eingezeichnet. Wie ersichtlich, decken sich die Anga-

Abb. 5. Im oberen Rahmen das Zustandsschaubild des Ag-Zn-Systems aus dem Strukturbericht. In der Mitte die Verteilung der von Westgren und Phragmén (Γ), sowie der von Westgren und Almin (\downarrow) untersuchten Proben und deren Gittertypen, soweit sie kubisch flächen- oder raumzentriert sind. Im unteren Rahmen röntgenographisch begründete Abänderungen des Zustandsschaubilds.



ben des Zustandsschaubilds nicht vollständig mit den Resultaten der Röntgenanalyse. Das Zinkende der homogenen α -Phase, der ein kubisches flächenzentriertes Gitter zukommt, liegt nicht bei ungefähr 37 Atomprozent Zink, sondern jenseits dieses Zinkgehalts. Ferner hat sich ergeben, dass Legierungen aus den Gebieten der homogenen Phasen β und β' ein und dasselbe kubische raumzentrierte Gitter haben. Es ist aber zu beachten, dass das Zinkende auch dieser homogenen Phase wiederum weiter verlegt werden muss. Die röntgenographisch bedingten Verlegungen der Zinkenden der homogenen Phasen α und β sind im unteren, aus dem Strukturbericht übernommenem Teil der Abbildung 5 wiedergegeben. Demnach erstreckt sich das Gebiet der homogenen flächenzentrierten Phase bis zu 40 Atomprozent Zink. Dieser Wert des Zinkendes dieser Phase wird wahrscheinlich gemacht durch Untersuchungen von Westgren und Phragmén³⁾, ist jedoch noch nicht durchaus sicher, denn die aus Zink von Kahlbaum und Silber von mehr als 99,98 % Reinheit bereiteten

1) Phil. Mag. 50. 1925. Tafel VII.

2) Z. physikal. Ch. B. 5. 1929. 20.

3) Phil. Mag. 50. 1925. 31 bis 317.

Legierungen wurden nach ihrer Anfertigung in Luft abgekühlt. Es könnte daher das Abfallen der Temperatur zu schnell gewesen sein, um Legierungen zu erhalten, die dem Zustand des wahren Gleichgewichts bei Zimmertemperatur entsprechen.

25. Angaben über Gitterkonstanten oder Volumina pro Atom im Zweiphasengebiet fehlen. Eine Berechnung der Abstandsänderung bei der Umordnung aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung ist somit nur durchführbar, wenn die Werte der Gitterkonstanten bzw. Volumina pro Atom durch Extrapolation bis zu den Grenzen des Zweiphasengebiets festgelegt werden. Letzteres ist möglich aus den Angaben für die Volumina pro Atom der homogenen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Westgren und Almin¹⁾. Diese Daten sind in Tabelle 5 angeführt und in Abbildung 6 als Kreise eingetragen. Nehmen wir versuchsweise als Grenzen des Umordnungsgebiets die

Tabelle 5.

Volumina pro Atom der homogenen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Ag-Zn-Legierungen nach Westgren und Almin.

Atomprozent Zink	0	15	24,6	25,7	30,2	48,0	50,0
Volumina pro Atom in Å^3 v_f .	16,95	16,65	16,41	16,41	16,30		
v_r						15,70	15,60

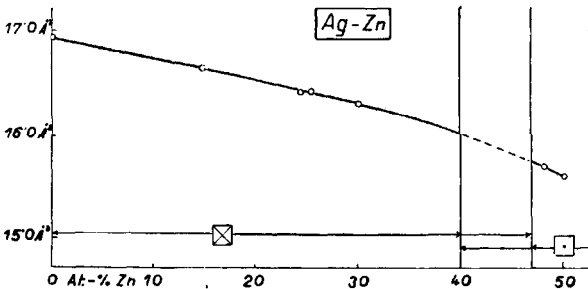


Abb. 6. Volumina pro Atom der kubischen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Ag - Zn - Legierungen nach Westgren und Almin. Die Extrapolation auf Werte der Volumina pro Atom im Zweiphasengebiet ist mit Vorbehalt aufzunehmen.

den Konzentrationen von 40 und 47 Atomprozent entsprechenden Ordinaten, so lehrt uns Abbildung 6, dass zur Bestimmung des Volumens pro Atom der flächenzentrierten Phase eine längere Extrapolation erforderlich ist, während zur Bestimmung desjenigen der raumzentrierten Phase eine kürzere ausreicht. Für den ersteren Fall gibt die Abbildung 6 $v_f = 16,01 \text{ Å}^3$ und für den letzteren

1) Z. physikal. Ch. B. 5. 1929. 20.

$v_r = 15,8_4 \text{ \AA}^3$. Demgemäss berechnet sich die Abstandsänderung nach Formel (4) zu

$$\delta d/d_r = -3,3\%.$$

26. Mithin führt die Umordnung der Atome der Silber-Zink-Legierungen aus der kubischen flächenzentrierten Anordnung in die kubische raumzentrierte zu einer Abnahme der Atomabstände nächster Nachbaratome um $3,3\%$. Dieser Wert ist ein aussergewöhnlich hoher sowohl im Vergleich mit denjenigen für das Eisen und für die Kupfer-Zink-Legierung, als auch, was schon hier vorwegnehmend erwähnt sei, im Vergleich mit allen anderen Schrumpfungswerten bei der Umordnung aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung. Diese ausserordentliche Höhe der berechneten Schrumpfung der Silber-Zink-Legierung könnte verursacht sein durch die Unsicherheit sowohl der Extrapolation, als der Grenzen des Zweiphasengebiets. Die Unsicherheit der Extrapolation liegt einerseits in der verhältnismässigen Breite des Bereichs, über den im flächenzentrierten Gebiet zu extrapolieren ist, andererseits im Vorhandensein von nur zwei Angaben aus dem raumzentrierten Gebiet. Um diese Unsicherheit möglichst herabzusetzen, wurde nur eine, und zwar eine für die Angaben des flächen- und des raumzentrierten Gebiets gemeinsame glatte Kurve gezogen, in Anlehnung an die von Westgren und Almin hervorgehobene Tatsache, dass in einer Reihe von Legierungen das Volumen pro Atom sich fast kontinuierlich das ganze System hindurch ändert, obgleich im Fall der Silber-Zink-Legierung die Beziehung zwischen dem Volumen pro Atom und der Konzentration nicht gerade die einfachste ist und es fraglich ist, ob sich diese Beziehung durch eine glatte Kurve wiedergeben lässt¹⁾. Demgemäss sollte die Zuverlässigkeit der extrapolierten Werte nicht zu hoch veranschlagt werden.

Ag-Cd-Legierungen.

27. Der obere eingerahmte Teil der Abbildung 7 gibt das aus dem Strukturbericht übernommene Zustandsschaubild des Silber-Kadmium-Systems²⁾. Alle fünf homogenen, in diesem Zustandsschaubild mit α , β , γ , ε und η bezeichneten Phasen sind röntgenographisch untersucht worden. Die Lagen der von Halfdan

1) Z. physikal. Ch. B. 5. 1929. 21. Fig. 2.

2) Z. Kristallogr. Ergänzungsband: Strukturbericht 1913—1928. 1931. 554.

Åstrand und Arne Westgren¹⁾, G. Natta und M. Freri²⁾, sowie V. M. Goldschmidt³⁾ röntgenographisch untersuchten Proben auf der Konzentrationsachse und die diesen zukommenden Gittertypen, soweit es sich um die drei ersten Phasen handelt, sind im Mittelteil der Abbildung 7 eingezeichnet. Wie ersichtlich, decken sich die Angaben des Zustandsschaubilds nicht völlig mit den Resultaten der Röntgenanalyse. Es erweist sich, dass die α -Phase ein kubisches flächenzentriertes Gitter hat, dass aber das Kadmiumende der homogenen α -Phase nicht bei ungefähr 37 Atomprozent Kadmium liegt. Im Widerspruch zum Zustandsschaubild wird das Gebiet der homogenen α -Phase nicht

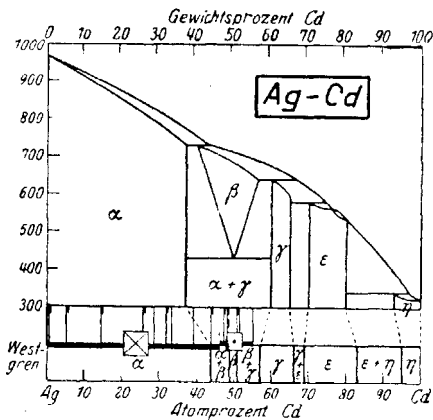


Abb. 7. Im oberen Rahmen das Zustandsschaubild des Ag-Cd-Systems aus dem Strukturbericht. In der Mitte die Verteilung der von Åstrand und Westgren ($|$), Natta und Freri (Γ), sowie Goldschmidt (F) untersuchten Proben und deren Gittertypen, soweit sie kubisch flächen- oder raumzentriert sind. Im unteren Rahmen röntgenographisch begründete Abänderungen des Zustandsschaubilds.

vom heterogenen Gebiet der α - und der γ -Phase abgelöst, sondern vom heterogenen Gebiet der α - und der β -Phase, dem das um 50 Atomprozent Kadmium liegende Gebiet der homogenen β -Phase folgt. Nun erst kommt ein heterogenes, die γ -Phase enthaltendes Gebiet und weiterhin das Gebiet der homogenen γ -Phase. Diese und andere röntgenographisch bedingte, nach dem Strukturbericht wiedergegebene Korrekturen des Zustandsschaubilds enthält der unterste Teil der Abbildung 7.

28. Im Umordnungsgebiet aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung sind Gitterkonstanten bestimmt worden von Åstrand und Westgren⁴⁾. Die von ihnen benutzten Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Feinsilber

1) Z. anorg. Ch. 175. 1928. 92.

2) Rendiconti R. Acc. Naz. Lincei 6. 1927. 424 bis 425.

3) Z. physikal. Ch. 133. 1928. 415.

4) Z. anorg. Ch. 175. 1928. 90 bis 96.

mit Kadmiurn von Kahlbaum hergestellt, zur Homogenisierung vom flüssigen Zustand auf gewöhnliche Temperatur rasch abgekühlt und dann längere Zeit im Vakuum erhitzt. Nun erst wurden sie so homogen, dass sie scharfe Röntgeninterferenzen ergaben und gute Photogramme erhalten wurden, nachdem die Pulver in üblicher Weise durch kurzdauernde Erhitzung im Vakuum rekristallisiert worden waren. Unter den hergestellten Legierungen zeigte nur die mit 46,8 Atomprozent Kadmiurn nebeneinander ein flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstante $a_f = 4,175 \text{ \AA}$ und ein raumzentriertes Gitter mit der Gitterkonstante $a_r = 3,323 \text{ \AA}$. Diese, zwei koexistierende Gitter aufweisende Legierung liegt mithin im Umordnungsgebiet, und ihre Gitterkonstanten sind zur Berechnung der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der flächenzentrierten Anordnung in die raumzentrierte verwendbar. Auf Grund dieser Angaben berechnet sich die Abstandsänderung nach Formel (3) zu

$$\delta d/d_f = -2,5\%$$

29. Die Zuverlässigkeit dieser alleinstehenden Gitterkonstanten aus dem Umordnungsgebiet lässt sich prüfen durch Heranziehung von Gitterkonstanten der homogenen flächen- und raumzentrierten Phase, die das Umordnungsgebiet flankieren, denn es erreichen ja die extrapolierten Kurven der Gitterkonstanten der homogenen Phasen die Werte der Gitterkonstanten des Umordnungsgebiets auf der Löslichkeitsgrenze. Gitterkonstanten für eine Reihe von Silber-Kadmiurn-Legierungen aus dem Gebiet der homogenen flächenzentrierten Phase geben Åstrand und Westgren¹⁾. Diese Gitterkonstanten sind in der Tabelle 6 verzeichnet und in der Abbildung 8 durch offene Kreise markiert. Die

Tabelle 6.

Gitterkonstanten der homogenen flächenzentrierten Phase von Ag-Cd-Legierungen nach Åstrand und Westgren.

Atomprozent Kadmiurn	0	28,5	33,4	39,0
Gitterkonstanten a_f in Å	4,078	4,140	4,151	4,164

Gitterkonstante der flächenzentrierten Phase aus dem Umwandlungsgebiet ist in Abbildung 8 durch den oberen durchstrichenen Kreis markiert. Es ergibt sich also aus dieser Abbildung, dass

1) Z. anorg. Ch. 175. 1928. 92.

die Löslichkeitsgrenze bei ungefähr 44 Atomprozent Kadmium liegen müsste, im Widerspruch zum Zustandsschaubild und im Einklang mit der vermuteten Verschiebung dieser Löslichkeitsgrenze zum Kadmiumende der Legierungen.

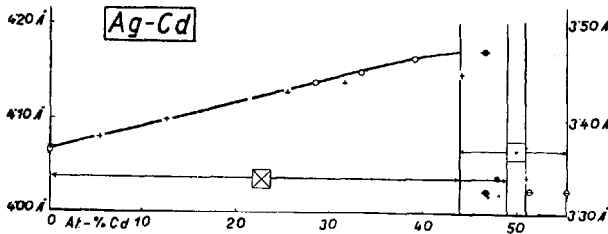


Abb. 8. Gitterkonstanten der kubischen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Ag-Cd-Legierungen nach Åstrand und Westgren (O, ●, ⊕), Natta und Freri (+),

sowie Goldschmidt (X). Links Massstab für die Gitterkonstanten der flächenzentrierten Phase, rechts für diejenigen der raumzentrierten Phase. Der Gang der Gitterkonstanten ausserhalb des Koexistenzgebiets der flächen- und der raumzentrierten Phase gewährleistet die Zuverlässigkeit der Gitterkonstanten im Koexistenzgebiet.

30. Eine Verlegung der Löslichkeitsgrenze jenseits von 37 Atomprozent Kadmium erheischen auch die Beobachtungen von Natta und Freri¹⁾. Natta und Freri benutzen als Ausgangsmaterial zur Herstellung ihrer Legierungen reines Kadmium und Silber von Kahlbaum, die sie nach dem Zusammenschmelzen durch Eintauchen in kaltes Wasser abschreckten und bei verschiedenen höheren Temperaturen stundenlang temperten. Die von ihnen an diesen Proben erhaltenen Gitterkonstanten, deren Genauigkeit sie zu 0,01 Å angeben, sind, soweit es sich um die homogene flächenzentrierte Phase handelt, in der Tabelle 7 angeführt. Die Angaben dieser Tabelle sind in Abbildung 8 durch:

Tabelle 7.

Gitterkonstanten der homogenen flächenzentrierten Phase von Ag-Cd-Legierungen nach Natta und Freri.

Atomprozent Kadmium	0	5,4	14,7	25,6	31,6	44,2
Gitterkonstanten a_f in Å	4,07	4,08	4,10	4,13	4,14	4,15

stehende Kreuze markiert. Wie ersichtlich, zeigen die von Natta und Freri angegebenen Gitterkonstanten einen geringeren Anstieg als diejenigen von Åstrand und Westgren. Es ist jedoch bemerkenswert, dass auch noch ihre 44,2 Atomprozent Kadmium enthaltende Legierung nur ein flächenzentriertes Gitter auf-

1) Rendiconti R. Acc. Naz. Lincei 6. 1927. 423 bis 424.

weist¹⁾. Mithin ist die Verlegung der Löslichkeitsgrenze nach ungefähr 44 Atomprozent Kadmium wohl genügend begründet.

31. Der für die Gitterkonstante des raumzentrierten Gitters im Umordnungsgebiet aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung angenommene Wert ist in Abbildung 8 durch den unteren durchstrichenen Vollkreis markiert. Ihm schliessen sich zwanglos an die beiden offenen durchstrichenen Kreise, die den von Åstrand und Westgren bestimmten Werten der Gitterkonstanten des raumzentrierten Gitters im Umwandlungsgebiet aus der raumzentrierten in die γ -Phase entsprechen. Sehr nahe dem angenommenen Wert liegt auch der von Natta und Freri für die Gitterkonstante einer 47 Atomprozent Kadmium enthaltenden Legierung angeführte Wert von $3,32 \text{ \AA}^2$), der in der Abbildung durch ein stehendes Kreuz bezeichnet ist. Nahe dem angenommenen Wert von $3,323 \text{ \AA}$ ist desgleichen der von Goldschmidt angeführte Wert von $3,321 \text{ \AA}^3$) — in der Abbildung durch ein liegendes Kreuz markiert — für die Gitterkonstante einer 48,33 Atomprozent Kadmium enthaltenden Legierung.

Ni-Al-Legierungen.

32. Der eingerahmte Teil der Abbildung 9 gibt das Zustandsschaubild des Nickel-Aluminium-Systems nach den International Critical Tables⁴⁾. Dieses System ist im Bereich von 0 bis 54 Atomprozent Aluminium röntgenographisch untersucht worden. Die Lagen der röntgenographisch untersuchten Proben auf der Konzentrationsachse und die diesen zukommenden Gittertypen sind nach Angaben von Westgren und Almin am unteren Rande der Abbildung eingezeichnet⁵⁾. Wie ersichtlich, decken sich im röntgenographisch untersuchten Bereich die Angaben des Zustandsschaubilds mit denjenigen der Röntgenanalyse und ist der aluminiumärmeren Phase ein kubisches flächenzentriertes, der aluminiumreicheren Phase ein kubisches raumzentriertes Gitter zuzuschreiben. So würde sich auf Grundlage des Zustandsschaubilds das Gebiet der homogenen kubischen flächenzentrierten Phase von 0 bis jenseits von 27 Atomprozent Aluminium

1) Rendiconti R. Acc. Naz. Lincei 6. 1927. 424; 7. 1928. 408.

2) Rendiconti R. Acc. Naz. Lincei 6. 1927. 425.

3) Z. physikal. Ch. 139. 1928. 415.

4) Band 2. S. 404.

5) Z. physikal. Ch. B. 5. 1929. 24.

erstrecken und dasjenige der homogenen raumzentrierten Phase vor 37 Atomprozent Aluminium einsetzen. Das Umordnungsgebiet aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung läge somit zwischen 27 und 37 Atomprozenten Aluminium. Da Röntgenanalysen aus dem Zweiphasengebiet nicht vorliegen, so ist die Be-

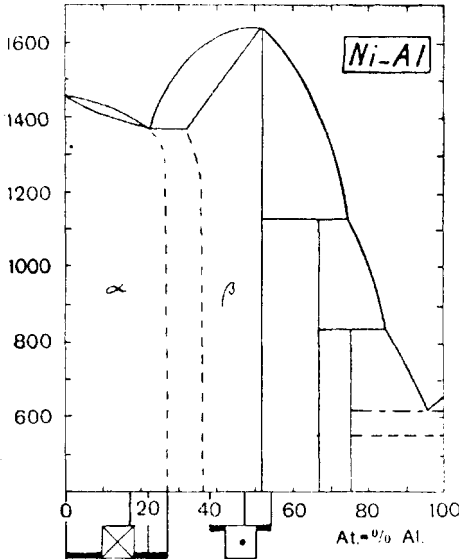


Abb. 9. Im Rahmen das Zustandschaubild des Ni-Al-Systems aus den International Critical Tables. Unterhalb die Verteilung der röntgenographisch untersuchten Proben und deren Gittertypen, soweit sie kubisch flächen- oder raumzentriert sind, nach Westgren und Almin. Die Angaben der Röntgenanalyse und des Zustandschaubilds decken sich.

rechnung der Abstandsänderung bei der Umordnung aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung nur durchführbar durch Extrapolierung der Röntgendaten beider homogener Bereiche bis zu den Grenzen des von ihnen flankierten Zweiphasengebiets.

33. Der Extrapolation zugrunde liegen einer unveröffentlichten Arbeit von Ebba Löwenhamn entnommene und von Westgren und Almin veröffentlichte Angaben für Volumina pro Atom in dem flächen- und dem raumzentrierten Einphasengebiet¹⁾. Diese Angaben sind in der Tabelle 8 wiedergegeben. Abbildung 10 enthält die durch Kreise markierten Angaben dieser Tabelle,

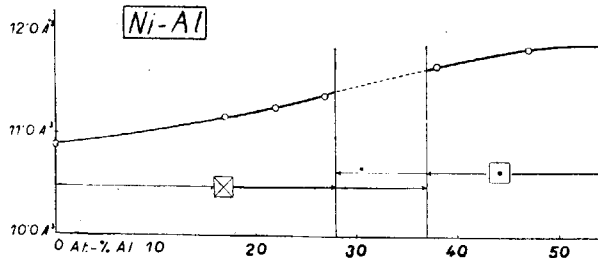
Tabelle 8.

Volumina pro Atom der homogenen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Ni-Al-Legierungen nach Almin und Westgren.

Atomprozent Aluminium . . .	0	17	22	27	38	47	54
Volumina pro Atom in Å ³ v _f . . .	10,89	11,15	11,25	11,36			
v _r					11,64	11,80	11,87

1) Z. physikal. Ch. B. 5. 1929. 24.

Abb. 10. Volumina pro Atom der kubischen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Ni-Al-Legierungen nach Westgren und Almin. Der glatte Gang der Volumina pro Atom in den Einphasengebietern und das Heranreichen der Beobachtungen bis dicht an die Grenzen des Zweiphasengebiets gewährleisten eine sichere Extrapolation auf Werte der



Volumina pro Atom im Zweiphasengebiet.

sowie eine durch dieselben gelegte glatte Kurve, die eine Bestimmung der Volumina pro Atom an den Grenzen des Umordnungsgebiets ermöglicht. Nimmt man als Grenzen des Umordnungsgebiets 28 und 37 Atomprozent Aluminium an, so genügt zur Bestimmung der Volumina pro Atom an jeder der beiden Grenzen des Zweiphasengebiets je eine kurze Extrapolation. Sie ergibt $v_f = 11,3, \text{Å}^3$ für das Volumen pro Atom der flächenzentrierten Phase an der Grenze des Umordnungsgebiets und $v_r = 11,6, \text{Å}^3$ für das Volumen pro Atom der raumzentrierten Phase an der Grenze des Umordnungsgebiets. Setzt man diese Werte in Formel (4) ein, so folgt

$$\delta d/d_f = -2,1 \%$$

Mithin ändert sich der Abstand nächster Nachbaratome der Nickel-Aluminium-Legierungen bei der Umordnung aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung um $-2,1 \%$.

Fe-Co-Legierungen.

34. Der mittlere Teil der Abbildung 11 gibt das aus der Schrift von Atomi Ôsawa übernommene Zustandsschaubild des Eisen-Kobalt-Systems nach H. Masumoto¹⁾. Röntgenographisch ist das Eisen-Kobalt-System untersucht worden von Mary R. Andrews²⁾ und A. Ôsawa³⁾. Die Lagen der von ihnen untersuchten Proben auf der Konzentrationsachse und die diesen zukommenden Gittertypen sind am unteren Rande der Abbildung 11 vermerkt. Es

1) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 19. 1930. 116.

2) Phys. Rev. 18. 1921. 250 bis 251.

3) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 19. 1930. 115 bis 121.

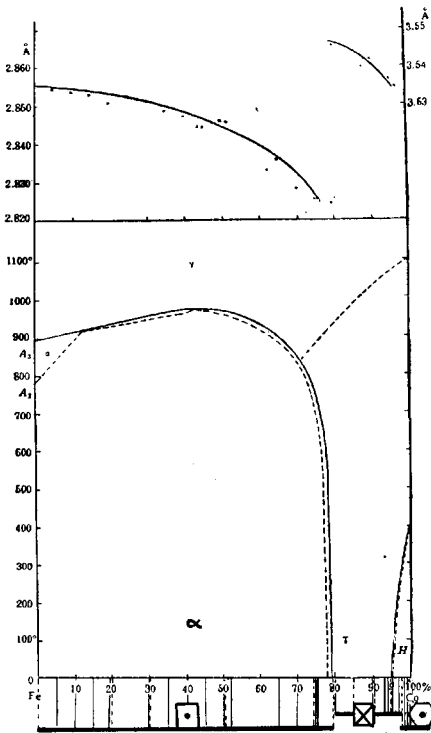


Abb. 11. Im oberen Teil Gitterkonstanten der kubischen raum- bzw. flächenzentrierten Phase von Fe-Co-Legierungen nach Ôsawa. Links Massstab für die Gitterkonstanten der raumzentrierten Phase, rechts für diejenigen der flächenzentrierten Phase. Der Gang der Gitterkonstanten in beiden Einphasengebieten gewährleistet die Zuverlässigkeit der Gitterkonstanten im Zweiphasengebiet. Im Mittelteil das Zustandsschaubild des Fe-Co-Systems nach Masumoto. Unterhalb die Verteilung der von Andrews (○) und Ôsawa (□) röntgenographisch untersuchten Proben und deren Gittertypen. Die Angaben des Zustandsschaubilds und der Röntgenanalysen decken sich bis auf die Lage des kubisch-hexagonalen Zweiphasengebiets.

entspricht also der α -Phase ein kubisches raumzentriertes, der γ -Phase ein kubisches flächenzentriertes und der H -Phase ein der hexagonalen dichtesten Anordnung zukommendes Gitter. Es decken sich die Angaben des Zustandsschaubilds mit denjenigen der Röntgenanalyse bis auf die Lage des kubisch-hexagonalen Zweiphasengebiets, das beide Röntgenanalysen um einige Prozent näher zum Kobaltende hin verlegen als das Zustandsschaubild. Alle von Ôsawa untersuchten Proben wurden nach dem Zusammenschmelzen in einer Wasserstoffatmosphäre bei 1100°C während dreier Stunden getempert, um alsdann langsam bis auf Zimmertemperatur abgekühlt zu werden. Im Umordnungsgebiet aus der raum- in die flächenzentrierte Anordnung liegen vor Gitterkonstanten von Ôsawa für eine 80 Gewichtsprozent Kobalt enthaltende Legierung. Die entsprechenden Konstanten sind $a_r = 2,824 \text{ \AA}$ für das raumzentrierte und $a_f = 4,545 \text{ \AA}$ für das flächenzentrierte Gitter. Auf Grund dieser Angaben errechnet sich nach Formel (3) die Abstandsänderung nächster

Nachbaratome zu

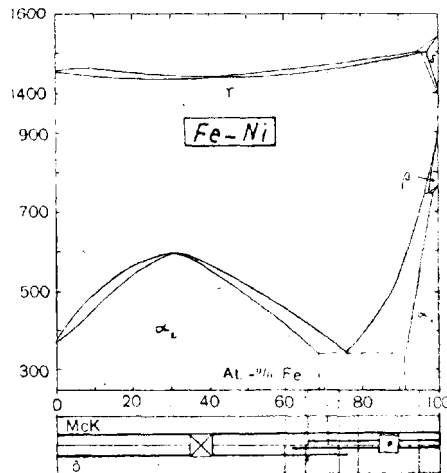
$$\delta d/d_r = -2,4\%$$

Die Zuverlässigkeit der angeführten alleinstehenden Angaben für die Gitterkonstanten des flächen- und raumzentrierten Zweiphasengebiets ist gewährleistet durch den guten Anschluss dieser Gitterkonstanten an diejenigen aus den Gebieten der homogenen raum- sowie flächenzentrierten Phase, was aus dem obersten Teil der Abbildung 11 ersichtlich ist, die gleichfalls der Schrift von Ôsawa entnommen ist.

Fe-Ni-Legierungen.

35. Nach dem aus den International Critical Tables übernommenen, im oberen Teil der Abbildung 12 wiedergegebenen Zustandsschaubild soll Eisen bis etwa 8 Atomprozent Nickel und Nickel bis etwa 68 Atomprozent Eisen lösen ¹⁾. Das einzige Zweiphasengebiet sollte sich demnach von 68 bis 92 Atomprozent Eisen erstrecken. Ausführliche röntgenographische Untersuchungen von Eisen-Nickel-Legierungen sind ausgeführt worden von L. W. McKeehan ²⁾ und Atomi Ôsawa ³⁾. Die Lagen einiger der zahlreichen von ihnen untersuchten Proben auf der Konzentrationsachse und die denselben zukommenden Gittertypen sind am unteren Rande der Abbildung 12 einge-

Abb. 12. Im oberen Rahmen das Zustandsschaubild des Fe-Ni-Systems aus den International Critical Tables. Unterhalb die Verteilung einiger von McKeehan (○) und einiger von Ôsawa (|) röntgenographisch untersuchter Proben und deren Gittertypen. Die Resultate beider Röntgenuntersuchungen decken sich nicht völlig, auch decken sie sich nicht mit dem Zustandsschaubild.



1) Band 2. S. 451.

2) Phys. Rev. 21. 1923. 402 bis 407.

3) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 15 1926. 388 bis 392.

zeichnet. Wie ersichtlich, decken sich die Resultate beider Röntgenanalysen nicht vollständig. Beide ergeben jedoch ein kubisches flächenzentriertes Gitter für die eisenarmen, ein kubisches raumzentriertes für die eisenreichen Legierungen, sowie Koexistenz beider im Zweiphasengebiet. Die Lagen und Breiten des Zweiphasengebiets unterscheiden sich wiederum ausserordentlich: das Zweiphasengebiet nach McKeehan ist bedeutend breiter als dasjenige des Zustandsschaubilds, während das Zweiphasengebiet von Ôsawa enger und nach dem Nickelende zu verschoben ist. Gitterkonstanten im Umordnungsgebiet sind sowohl von McKeehan wie von Ôsawa bestimmt worden.

36. Die von McKeehan untersuchten Legierungen wurden hergestellt durch Zusammenschmelzen von Armco-Eisen und elektrolytischem Nickel, das gegen ein halbes Prozent anderer Metalle als Verunreinigungen enthielt. Die Proben wurden hernach durch Giessen, Schmieden, Ziehen und Rollen bearbeitet und ihre Zusammensetzung durch chemische Analyse bestimmt. Vor der Röntgenanalyse wurden die Proben teilweise einer Walzung, teilweise verschiedener Wärmebehandlung unterworfen. Es waren jedoch diejenigen Proben, die sowohl ein flächen- wie ein raumzentriertes Gitter aufwiesen, nur Wärmebehandlungen unterworfen worden, bei denen einer kurzdauernden Anlassung bei 900° bis 950° C langsames Abkühlen im elektrischen Widerstandsofen folgte, und diesem folgte in einigen Fällen noch eine weitere Abkühlung in flüssiger Luft für eine Stunde oder mehr. Die Gitterkonstanten dieser Proben aus dem Umordnungsgebiet sind verzeichnet in Tabelle 9¹⁾. Zu dieser Tabelle ist zu be-

Tabelle 9.

Gitterkonstanten der koexistierenden flächen- und raumzentrierten Phase von Fe-Ni-Legierungen nach McKeehan.

Atomprozent Eisen . .	70,89	75,09	89,80	99,86
Gitterkonstanten in Å a_f	3,618	3,600; 3,604	3,612 3,608 3,591; 3,586; 3,629	
a_r	2,885	2,875; 2,887	2,880 2,874 2,902; 2,873; 2,864	

merken, 1) dass nur die drei ersten Legierungen der nachfolgenden Abkühlung in flüssiger Luft unterworfen wurden; 2) dass die Anlasstemperatur der vierten Probe vom Anfang der Tabelle

1) McKeehan, Phys. Rev. 21. 1923. 405.

700 °C statt 900 ° bis 950 °C betrug; 3) dass die Aufnahmen aller Proben mit Ausnahme der dritten vom Ende der Tabelle nur wenige und schwache Linien des raumzentrierten Gitters zeigten; 4) dass die letztthin erwähnte dritte Probe wiederum nur wenige und schwache Linien des flächenzentrierten Gitters aufwies.

37. Berechnet man nach Formel (3) aus den Gitterkonstanten der Tabelle 9 die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome in Eisen-Nickel-Legierungen bei der Umordnung aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung, so erhält man die Werte der Tabelle 10. Die beträchtliche Streuung der Resultate der Tabelle

Tabelle 10.

Abstandsänderungen nächster Nachbaratome in Fe-Ni-Legierungen bei der Umordnung aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung, errechnet aus der Tabelle 9.

Atomprozent Eisen	70,89	75,09	89,80	99,86
Schrumpfung in %/0	2,3	2,1; 2,2	2,3	2,4
Arithmetisches Mittel =	2,2%.			
Wahrscheinlichstes Mittel =	2,0%.			

10 ist bedingt durch eine ebenso beträchtliche Streuung der numerischen Daten für die Gitterkonstanten, was aus Abbildung 13 ersichtlich ist, die nicht nur die Angaben der Tabelle 9, sondern alle von McKeehan angeführten Gitterkonstanten enthält. Die in die Tabelle 9 nicht aufgenommenen Gitterkonstanten sind durch offene Kreise dargestellt, diejenigen der Tabelle 9 durch andere Zeichen, dabei bedeuten im Zweiphasengebiet gleiche

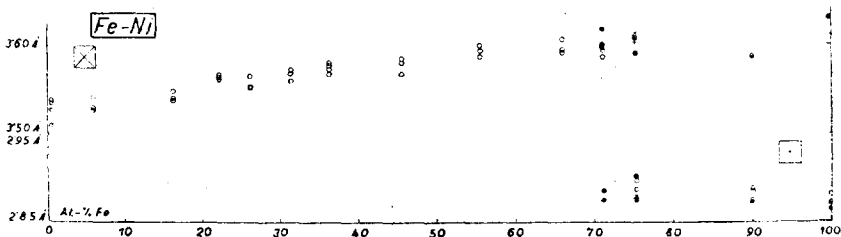


Abb. 13. Gitterkonstanten von Fe-Ni-Legierungen nach McKeehan. Oben Massstab für die Gitterkonstanten der flächenzentrierten Phase, unten für diejenigen der raumzentrierten Phase. Die Gitterkonstanten weisen beträchtliche Streuung auf. Gleiche Zeichen bei gleichem Eisengehalt im Zweiphasengebiet bedeuten, dass es sich um Gitterkonstanten derselben Probe handelt.

Zeichen bei gleichem Eisengehalt, dass es sich um Gitterkonstanten derselben Proben handelt. Es bemerkt jedoch McKeehan, dass bei der Bestimmung von Gitterkonstanten positive Fehler wahrscheinlicher sind als negative, und man sollte daher im allgemeinen den niedrigsten Wert der Gruppe vorziehen. Verfährt man demgemäss, so ergeben sich als wahrscheinlichste Werte der Gitterkonstanten für 75,09 Atomprozent Eisen enthaltende Legierungen 2,874 Å für das raumzentrierte Gitter und 3,591 Å für das flächenzentrierte Gitter, und ebenso 2,875 Å bzw. 3,600 Å für die 70,89 Atomprozent Eisen enthaltenden Legierungen. Für die Schrumpfung würde sich nun ergeben 1,9% für die eisenreichere und 2,1% für die eisenärmere Legierung, im Mittel also 2,0%.

38. Die von Ôsawa¹⁾ untersuchten Legierungen wurden hergestellt durch Zusammenschmelzen von Armcô-Eisen mit reinem Nickel. Dem Schmelzen folgte langsames Abkühlen, dann abermaliges Schmelzen um eingeschlossene Gase zu vertreiben und langsames Abkühlen auf Zimmertemperatur. Nun wurden die Legierungen geschmiedet und dann bei 1150 °C während einer Stunde angelassen, worauf langsame Kühlung folgte. Da die Proben neben Eisen und Nickel sehr kleine Beimengungen von Verunreinigungen enthielten, wurde eine vollständige Analyse an der nickelärmsten Probe ausgeführt, die folgendes ergab: 5,21% Ni; kein Mn; 0,023% S; Spuren von P; 0,043% Cu; 0,008% Si; Spuren von Co; kein C; 94,72% Fe. Die übrigen Proben wurden nur auf den Nickel-, Eisen- und Kohlenstoffgehalt analysiert, und aus der von Ôsawa mitgeteilten Tabelle ist zu ersehen, dass der Gesamtgehalt der Legierungen an Eisen und Nickel nicht unter 99,92% betrug.

39. Die von Ôsawa bestimmten Gitterkonstanten der heterogenen Phase sind in der Tabelle 11 angeführt. Diese Tabelle

Tabelle 11.

Gitterkonstanten koexistierender flächen- und raumzentrierter Gitter von Fe-Ni-Legierungen nach Ôsawa.

Gewichtsprozent Eisen	64,73	64,75	65,58	67,36	62,45	69,61
Gitterkonstanten in Å a_r	3,597	3,596	3,596	3,597	3,596	3,605
a_r	—	—	2,877	2,875	2,877	2,879
a_f	3,598	3,595	—	3,599	3,598	—
a_r	2,874	—	2,876	2,872	2,875	2,878

1) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 15. 1926. 388.

Gewichtsprozent Eisen	. .	70,02	71,00	72,34	72,93	74,21
Gitterkonstanten in Å	a_f	3,600	3,600	3,590	—	—
	a_r	2,875	2,873	2,877	2,873	2,876
	a_f	—	—	—	—	—
	a_r	2,878	2,875	2,879	2,874	2,873

enthält vier Reihen von Gitterkonstanten: die beiden oberen für Legierungsproben, deren Behandlung eingangs beschrieben worden ist, die beiden unteren für Proben, die ausserdem noch in flüssige Luft getaucht wurden (Striche in den Rubriken der Tabelle bedeuten, dass die Linien der entsprechenden Gitter nur schwach auftraten). Als Mittel ergeben sich aus der oberen Reihe der Gitterkonstanten $2,875_8$ Å für das raumzentrierte und $3,598$ Å für das flächenzentrierte Gitter, und aus der unteren Reihe der Gitterkonstanten entsprechend $2,875_4$ Å bzw. $3,598$ Å. Die Mittelwerte der Gitterkonstanten der flächenzentrierten Gitter sind somit gleich, und nur die Mittelwerte der Gitterkonstanten der raumzentrierten Gitter weisen einen geringen Unterschied auf. Setzen wir in Formel (3) zur Berechnung der Schrumpfung für die Gitterkonstante des flächenzentrierten Gitters a_f den oben ermittelten gemeinsamen Mittelwert dieser Gitter und für die Gitterkonstante des raumzentrierten Gitters a_r das Mittel $2,875_6$ Å aus den beiden oben errechneten Mittelwerten der raumzentrierten Gitter, so ergibt sich die Abstandsänderung zu

$$\delta d/d_f = -2,1\%$$

Mithin führt in Eisen-Nickel-Legierungen die Umordnung der Atome aus der kubischen flächenzentrierten Anordnung in die kubische raumzentrierte bei Benutzung der Angaben von Ôsawa zu einer Abnahme der Abstände nächster Nachbaratome um $2,1\%$, also zu einem Wert, der sich von dem wahrscheinlichsten Mittel aus McKeehan's Angaben nur wenig unterscheidet.

40. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der aus Ôsawa's Angaben errechneten Gitterkonstanten heterogener Phasen ziehen wir wiederum die Gitterkonstanten beider homogener Phasen heran. Tabelle 12 enthält die entsprechenden Gitterkonstanten in jeweils zwei Reihen: die oberen für Legierungsproben, deren Behandlung eingangs beschrieben worden ist, die unteren für Proben, die ausserdem noch in flüssige Luft getaucht worden sind. Die Daten

Tabelle 12.

Gitterkonstanten der homogenen flächen- bzw. raumzentrierten Phase von Fe-Ni-Legierungen nach Ôsawa.

Gewichtsprozent Eisen . .	0	3,81	9,00	14,42	17,75	21,88	26,52
Gitterkonstanten in Å a_f	3,520	3,530	3,541	3,549	3,554	3,561	3,568
	a_f	3,523	3,530	3,540	3,548	3,550	3,560
Gewichtsprozent Eisen . .	34,25	36,06	44,54	47,04	58,67	58,79	
Gitterkonstanten in Å a_f	3,576	3,582	3,584	3,589	3,592	3,593	
	a_f	3,578	3,584	3,588	3,597	3,593	3,596
Gewichtsprozent Eisen . .	77,87	85,59	93,30	94,79			
Gitterkonstanten in Å a_r	2,871	2,866	2,866	2,865			
	a_r	2,872	2,870	2,865	2,865		

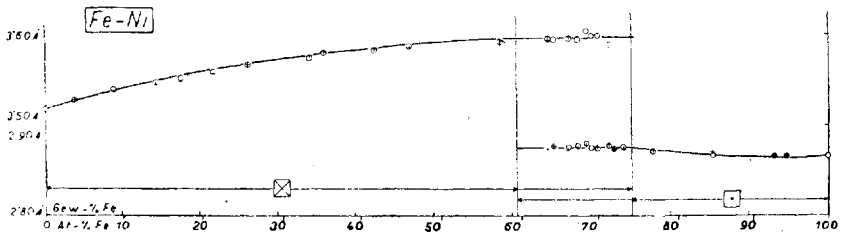


Abb. 14. Gitterkonstanten von Fe-Ni-Legierungen nach Osawa. Oben Massstab für die Gitterkonstanten der flächenzentrierten Phase, unten für diejenigen der raumzentrierten Phase. Der Gang der Gitterkonstanten in beiden Einphasengebieten gewährleistet die Zuverlässigkeit der Gitterkonstanten im Zweiphasengebiet.

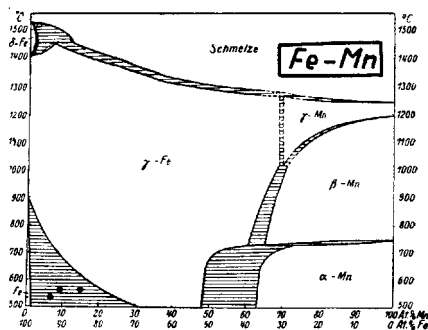
der Tabellen 11 und 12 sind zur Konstruktion der Abbildung 14 benutzt worden, und es bezeichnen die Kreise die Gitterkonstanten von in flüssige Luft nicht eingetauchten Legierungen, die Kreuze diejenigen für in flüssige Luft getauchte Legierungen. Die graphische Festlegung der Beziehung zwischen Gitterkonstanten und Konzentrationen in den Gebieten beider homogener Phasen führt bei unterschiedloser Berücksichtigung der Kreise und Kreuze zu den beiden glatten Kurvenzweigen der Abbildung 14. Diese Abbildung zeigt ferner, dass die Gitterkonstanten im Zweiphasengebiet keinen systematischen Gang aufweisen, die vorgenommene arithmetische Mittelung zur Errechnung der Gitterkonstanten im Zweiphasengebiet also berechtigt war. Diesen Mittelwerten entsprechen in Abbildung 14 die beiden Horizontalen, in die jeder der Kurvenzweige ausläuft. Die Ordinaten zu den Knickpunkten, in denen die Kurven zu Horizontalen werden, bestimmen die

Grenzen des Zweiphasengebiets, die gemäss der Abbildung bei ungefähr 59 und 75 Atomprozent Eisen liegen.

Fe-Mn-Legierungen.

41. Das röntgenographisch aufgestellte Zustandsschaubild des Eisen-Mangan-Systems ist in Abbildung 15 nach Einar Öhman wiedergegeben¹⁾. Wie aus dem Zustandsschaubild hervorgeht, ist das Homogenitätsgebiet der α -Fe-Phase, der ein kubisches raumzentriertes Gitter zukommt, vom Homogenitätsgebiet der γ -Fe-Phase, der ein kubisches flächenzentriertes Gitter zukommt, durch ein vom A_3 -Punkt ausgehendes, mit sinkender Temperatur stark sich verbreiterndes Übergangsgebiet getrennt. Bestimmungen der Gitterkonstanten in den Homogenitätsgebieten der raum- und der flächenzentrierten Phase längs ein und derselben Isotherme liegen bei Öhman nicht vor. Wohl aber gibt Öhman für Legierungen verschiedener Zusammensetzungen Gitterkonstanten der flächen- und der raumzentrierten Phase im Koexistenzgebiet, aus denen sich die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome beim Übergang aus der flächenzentrierten Anordnung in die raumzentrierte berechnen lassen. Die Lagen dieser Proben sind im entsprechenden Umordnungsgebiet der Abbildung 15 durch

Abb. 15. Röntgenographisch aufgestelltes Zustandsschaubild des Fe-Mn-Systems nach Öhman. Die Lagen derjenigen Proben aus dem Zweiphasengebiet, für welche die Gleichgewichtsverhältnisse der kubischen flächen- und raumzentrierten Phase richtig getroffen sind, sind gekennzeichnet durch O.



Kreise gekennzeichnet. Die Proben stammten aus Legierungen, die durch Schmelzen von Elektrolyteisen und vakuumdestilliertem Mangan im Vakuum hergestellt wurden. Das benutzte Mangan war nicht vollständig kohlenstoff-, eisen- und aluminiumfrei; es betrug der Kohlenstoffgehalt jedoch nicht mehr als 0,04 bis 0,07%, während der Gehalt an Eisen und Aluminium als Oxyde gewogen in Summa 0,06% betrug²⁾.

1) Z. physikal. Ch. B. 8. 1930. 97.

2) Z. physikal. Ch. B. 8. 1930. 83.

42. In der Tabelle 13 sind von Öhman bestimmte Gitterkonstanten der koexistierenden flächen- und raumzentrierten Phase für bei verschiedenen Temperaturen andauernd getemperte Proben wiedergegeben ¹⁾. Es sei ausdrücklich erwähnt, dass von

Tabelle 13.

Gitterkonstanten koexistierender flächen- und raumzentrierter Gitter von Fe-Mn-Legierungen nach Öhman.

Atomprozent Mangan	7,0	9,1	15,2
Temperungstemperatur in °C.	540	570	570
Temperungszeit in Stunden	48	24	36
Gitterkonstanten in Å a_f	3,595	3,588	3,588
a_r	2,861	2,860	2,859

den von Öhman angeführten Gitterkonstanten in Tabelle 13 nur Gitterkonstanten im Gleichgewicht koexistierender Phasen angegeben sind; denn die Linien aller Photogramme, aus denen die Angaben der Tabelle 13 abgeleitet sind, waren sehr scharf, und somit waren die Gleichgewichtsverhältnisse bei den betreffenden Temperaturen sicher richtig getroffen. Es können somit die Angaben der angeführten Tabelle zur Berechnung der Abstandsänderung nächster Nachbaratome benutzt werden. Demgemäss errechnen sich nach Formel (3) für die Abstandsänderungen die Werte

$$\delta d/d_f = -2,5\%; -2,3\%; -2,4\%,$$

die in genügender Übereinstimmung untereinander sind und

$$\delta d/d_f = -2,4\%$$

als Mittel ergeben. Mithin führt die Umordnung der Atome der Eisen-Mangan-Legierungen aus der kubischen flächenzentrierten Anordnung in die kubische raumzentrierte zu einer Abnahme der Abstände nächster Nachbaratome um 2,4%.

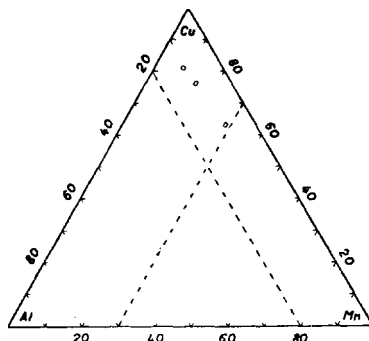
Cu-Mn-Al-Legierungen.

43. Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, dass in Kupfer-Mangan-Aluminium-Legierungen, die weniger als 30% Mangan und 20% Aluminium enthalten, die also im ternären Diagramm der Abbildung 16 in der Kupferecke liegen, das

1) Z. physikal. Ch. B. 8. 1930. 96.

kubische flächenzentrierte Gitter vom kubischen raumzentrierten abgelöst wird, wenn man sich von der Kupferspitze entfernt.

Abb. 16. Die Kupferecke der Cu-Mn-Al-Legierungen enthält ein Zweiphasengebiet mit kubischen flächen- und raumzentrierten Gittern. Die Lagen derjenigen Proben von Persson aus diesem Zweiphasengebiet, die keiner Abschreckung unterworfen worden sind, sind gekennzeichnet durch O.



Es sind bisher jedoch weder die Homogenitätsbereiche dieser Phasen, noch die Grenzen des diesbezüglichen Umordnungsgebiets bestimmt worden, wohl aber liegen röntgenographische Untersuchungen an einer Anzahl von ins Umordnungsgebiet fallenden Legierungen vor, und zwar von J. F. T. Young¹⁾, Leiv Harang²⁾ und Elis Persson³⁾. Nach Young zeigt eine Probe der Legierung von 15,9% Al, 23,9% Mn und 60,3% Cu ein kubisches flächen- und raumzentriertes Gitter mit den Konstanten $a_f = 3,70 \text{ \AA}$ und $a_r = 2,98 \text{ \AA}$. Nach Formel (3) betrüge demnach die Abstandsänderung

$$\delta d/d_r = -1,3\%$$

Da jedoch die Vorgeschichte der untersuchten Legierung unbekannt ist, so bleibt unentschieden, ob in der untersuchten Probe das Gleichgewicht koexistierender Gitter erreicht worden ist. Die von Harang benutzten Legierungen zeigten mit Ausnahme einer Probe drei verschiedene kubische Gitter: ein flächenzentriertes mit einer von 3,536 \AA bis 3,618 \AA variierenden Gitterkonstante und zwei raumzentrierte mit nur wenig variierenden Gitterkonstanten. Ein Gleichgewicht koexistierender Gitter ist somit bei diesen Legierungen kaum voraussetzbar.

44. Die von Persson⁴⁾ benutzten Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von elektrolytischem Kupfer und Alu-

1) Phil. Mag. 46. 1923. 295 bis 298.

2) Physikal. Z. 27. 1926. 204.

3) Z. Physik 57. 1929. 121 bis 127.

4) Z. Physik 57. 1929. 118 bis 121.

minium mit aluminothermischem Mangan hergestellt. Letzteres enthielt 96,3% Mn, 3,0% Al, 0,5% Fe und Spuren von Si. Dass die Zusammensetzung der Proben bei dem Schmelzen keine grösseren Veränderungen erlitten hatte, wurde durch Wiegen derselben nach der Herstellung nachgeprüft. Vor der Röntgenanalyse wurden die Legierungen, nachdem sie in Pulverform übergeführt worden waren, bei etwa 500° C während 20 Minuten rekristallisiert, wonach sie langsam abgekühlt wurden. Angaben über die Zusammensetzung und die Gitterkonstanten der nur so behandelten Proben aus dem Koexistenzgebiet sind in der Tabelle 14 zusammengestellt. Berechnet man nach Formel (3) für diese

Tabelle 14.

Gitterkonstanten der koexistierenden flächen- und raumzentrierten Phase von Cu-Mn-Al-Legierungen nach Persson.

Zusammensetzung in %/0			Gitterkonstanten in Å	
Cu	Mn	Al	a_f	$2 a_r$
63	28,5	8,5	3,700	5,916
81	8	11	3,667	5,853
76	14	10	3,679	5,878

koexistierenden Gitter aus Abschreckungen nicht unterworfenen Proben die Abstandsänderungen, so ergeben sich folgende drei Werte:

$$\delta d/d_f = -2,0\% ; -2,2\% ; -2,1\%$$

im Mittel also

$$\delta d/d_f = -2,1\%$$

Mithin führt die Umordnung der Atome der Kupfer-Mangan-Aluminium-Legierungen aus der kubischen flächenzentrierten Anordnung in die kubische raumzentrierte zu einer Abnahme der Atomabstände nächster Nachbaratome um 2,1%, wie im Falle binärer Legierungen.

Stähle.

45. Gitterkonstanten koexistierender kubischer flächen- und raumzentrierter Phasen für Stähle finden sich bei Arne Westgren¹⁾, Arne Westgren und Axel E. Lindh²⁾, Arne Westgren und Gösta Phragmén³⁾, Fritz Kirchner⁴⁾ und F. Wever⁵⁾.

1) Engineering 111. 1921. 758.

2) Z. physikal. Ch. 98. 1921. 203 bis 205.

3) Engineering 113. 1922. 631 bis 632; Z. physikal. Ch. 102. 1922. 10 bis 14.

4) Ann. Physik 69. 1922. 75 bis 76.

5) Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Eisenforschung 3. 1921. 52 bis 56.

Westgren und Lindh untersuchten röntgenographisch eine Nickelstahlprobe mit 25% Nickel und 0,24% Kohlenstoff, die von 1000°C in Wasser abgeschreckt und in flüssiger Luft abgekühlt worden war. Im Spektrogramm waren geschwächte und ein wenig verschobene γ -Eisenlinien, sowie eine Anzahl von α -Eisenlinien vorhanden. Die Gitterkonstanten der diesen entsprechenden Gitter ergaben sich zu $a^f = 3,54 \text{ \AA}$ für das flächenzentrierte Gitter und zu $a_r = 2,81 \text{ \AA}$ für das raumzentrierte Gitter. Aus diesen Angaben berechnet sich die Abstandsänderung nach Formel (3) zu

$$\delta d/d_f = -2,8 \%$$

Da jedoch die Linien in den diesbezüglichen Spektrogrammen unscharf und verbreitert waren, liegt der Schluss nahe, dass es in der untersuchten Probe nicht zur Ausbildung eines vollständigen Gleichgewichts beider koexistierender Phasen gekommen war. Kirchner erwähnt nichts über die Vorgeschichte des von ihm untersuchten, 25% Nickel enthaltenden massiven Stücks Nickelstahl¹⁾. Auf Grund der Auswertung zweier Aufnahmen findet er $a_f = 3,580 \text{ \AA}$ als mittleren Wert für die Gitterkonstante des flächenzentrierten Gitters und $a_r = 2,862 \text{ \AA}$ bzw. $a_r = 2,869 \text{ \AA}$ als Gitterkonstanten des raumzentrierten Gitters aus der Lage der 022- bzw. 224-Linie. Als Mittelwert der Gitterkonstante des raumzentrierten Gitters könnte somit $a_r = 2,866 \text{ \AA}$ gelten. Unter Benutzung dieser Werte für die Gitterkonstanten des flächen- und des raumzentrierten Gitters folgt aus Formel (3)

$$\delta d/d_f = -1,9 \%$$

46. Westgren und Phragmén²⁾ haben einige Photogramme von einem Stahl mit 1,98% Kohlenstoff aufgenommen. Es wurden aus diesem zwei Probezylinder geschliffen. Der eine wurde bei 1000°C und der andere bei 1100°C in Wasser abgeschreckt. Die in den Photogrammen auftretenden Linien von γ -Eisen erwiesen sich als sehr scharf und deutlich, während die drei Linien des α -Eisens schwach, breit und diffus waren. Die von Westgren und Phragmén aus ihren Photogrammen errechneten Gitterkonstanten sind in der Tabelle 15 verzeichnet. Zu diesen Gitterkonstanten bemerken sie jedoch, dass es wegen der

1) Ann. Physik 69. 1922. 75 bis 76.

2) Z. physikal. Ch. 102. 1922. 11 bis 13.

Tabelle 15.

Gitterkonstanten der koexistierenden flächen- und raumzentrierten Phase von Kohlenstoffstahl nach Westgren und Phragmén.

Abschreckungstemperaturen in °C	1009	1000	1100	1100
Gitterkonstanten in Å a_f	3,64	3,64	3,65	3,66
a_r	2,90	2,90	2,90	2,90

nebeligen Natur der α -Fe-Linien schwer war die Lage ihrer Intensitätsmaxima zu bestimmen, und dass deswegen die Gitterkonstanten des α -Eisens als ziemlich unsicher betrachtet werden müssen. Aus der Tabelle ersieht man, dass die Gitterkonstanten des γ -Eisens grösser sind bei von 1100° C abgeschrecktem Stahl als bei von 1000° C abgeschrecktem. Aus den Angaben der Tabelle 15 berechnet sich die Abstandsänderung nächster Nachbaratome nach Formel (3) zu

$$\delta d/d_f = -2,4\% ; -2,4\% ; -2,7\% ; -2,9\%$$

wobei die Abstandsänderungen der von der höheren Temperatur abgeschreckten Proben sich als die grösseren erweisen. Als Mittel ergibt sich

$$\delta d/d_f = -2,6\%$$

Offen bleibt freilich die Frage, ob wir es im gegebenen Fall mit im Gleichgewicht koexistierenden Phasen zu tun haben.

47. Wever hat eine grössere Anzahl verschiedenartiger Stähle röntgenographisch auf die Gitterstruktur hin untersucht¹⁾. Die anfänglich durch geeignete Wärmebehandlung in möglichst rein austenitischen Zustand gebrachten Stähle wurden nachher unter anderem auf bei der Abkühlung auf sehr tiefe Temperaturen und bei der Kaltbearbeitung auftretende Strukturänderungen untersucht. Zur Untersuchung der, bei der Abkühlung auf sehr tiefe Temperaturen, in austenitischen Stählen auftretenden Gefügeänderungen wurden sämtliche Proben in flüssiger Luft behandelt. Bei den als NiCr und Ni bezeichneten Stählen war die Umwandlung in Martensit nach den Gefügebildern vollständig eingetreten. Röntgenbilder zeigten dementsprechend diffuse α -Eisenlinien, daneben jedoch auch geschwächte und verbreiterte γ -Eisenlinien in voller Deutlichkeit. Die Gitterkonstanten beider Modifikationen beider Proben enthält Tabelle 16. Aus

1) Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Eisenforschung 3. 1921. 52 bis 56.

Tabelle 16.

Gitterkonstanten der koexistierenden flächen- und raumzentrierten Phase von NiCr- und Ni-Stahl nach Wever.

Probe	Ni Cr	Ni
Zusammensetzung in % %	0,31 C; 20,04 Ni; 2,82 Cr;	0,26 C; 0,51 Mn; 26,17 Ni
Gitterkonstanten in Å a_f .	3,56 ₅	3,55 ₁
a_r .	2,84 ₉	2,84 ₇

diesen Angaben berechnen sich die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome nach Formel (3) zu

$$\delta d/d_f = -2,1\% \text{ für NiCr-Stahl}$$

und zu

$$\delta d/d_f = -1,8\% \text{ für Ni-Stahl.}$$

Inwieweit es sich hier um im Gleichgewicht koexistierende flächen- und raumzentrierte Phasen handelt, lässt sich freilich nicht beurteilen.

48. Zur Klärung der bei der Kaltbearbeitung eintretenden Umwandlung von unmagnetischen Stählen in magnetische wurden die als CrNi und Ni bezeichneten Stähle einer weitgehenden Formänderung durch Ziehen und Hämmern unterworfen¹⁾. In den Röntgenogrammen erschienen die γ -Eisenlinien, trotz reichlicher Belichtung, nur ganz schwach und verbreitert neben deutlich erkennbaren diffusen und verbreiterten α -Eisenlinien. Die Gitterkonstanten beider Modifikationen beider Proben sind verzeichnet in der Tabelle 17. Aus diesen Angaben berechnen

Tabelle 17.

Gitterkonstanten der koexistierenden flächen- und raumzentrierten Phase von Ni- und CrNi-Stahl nach Wever.

Probe	Ni-Stahl	Cr-Ni-Stahl
Zusammensetzung in % %	0,26 C; 0,51 Mn; 26,17 Ni; 0,46 C; 7,61 Ni; 20,65 C	
Gitterkonstanten in Å a_f	3,55 ₅	3,55 ₇
a_r	2,84 ₄	2,83 ₉

sich die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome nach Formel (3) zu

$$\delta d/d_f = 2,0\% \text{ für Ni-Stahl}$$

und zu

$$\delta d/d_f = -2,2\% \text{ für CrNi-Stahl.}$$

1) Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Eisenforschung 3. 1921. 54 bis 55.

Die aus Wever's Gitterkonstanten errechnete Schrumpfung der Abstände nächster Nachbaratome im Nickelstahl deckt sich somit beinahe völlig mit der aus Kirchner's Angaben errechneten. Als mittlere Abstandsänderung nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der flächen- in die raumzentrierte Anordnung bei „Stählen“ ergibt sich aus allen errechneten Angaben somit $-2,2\%$.

Legierungen mit kubischen und hexagonalen dichtesten Atomanordnungen.

Fe-Co-Legierungen.

49. Aus dem auf Seite 34 wiedergegebenen Zustandsschaubild und den Ergebnissen der Röntgenanalyse des Eisen-Kobalt-Systems ergibt sich, dass in diesem System auch eine Umordnung der Atome aus der kubischen dichtesten in die hexagonale dichteste Atomanordnung stattfindet. Von den röntgenographisch untersuchten Legierungen fällt nur eine mit 98 Gewichtsprozent Kobalt von Mary R. Andrews hergestellte ins Umordnungsgebiet¹⁾. Es sind jedoch die Gitterkonstanten dieser Legierung nicht bestimmt worden. Auch die Breite dieses Umordnungsgebiets lässt sich aus den vorhandenen Gitterkonstanten von Atomi Ôsawa²⁾ nicht entnehmen, daher kann die Abstandsänderung nächster Nachbaratome bei dieser Umordnung nicht durch Extrapolation der Gitterkonstanten der angrenzenden homogenen Gebiete bestimmt werden. Die Abstandsänderungen sind dennoch indirekt abschätzbar, denn in der Legierungsreihe von Ôsawa ist die kobaltreichste Legierung der kubischen Phase von der kobaltärmsten Legierung der hexagonalen Phase nur durch einen $1,5\%$ weiten Bereich getrennt. Die Breite des Zweiphasengebiets liegt demnach zwischen 0 und $1,5\%$ Prozent. Nehmen wir erst an, dass die Breite des Zweiphasengebiets $1,5\%$ Prozent beträgt, dann läge die Legierung mit 97 Gewichtsprozent Kobalt am kobaltärmeren und diejenige mit $98,5\%$ Kobalt am kobaltreicheren Ende des Zweiphasengebiets. Die Gitterkonstante der ersteren ist nach Ôsawa $a_k = 3,533 \text{ \AA}$ und diejenigen der letzteren sind $a_h = 2,493 \text{ \AA}$, $c = 4,066 \text{ \AA}$ und $k = 1,631$. Aus diesen Angaben berechnet sich die Abstandsänderung nach Formel (5) zu

$$\delta d/d_k = -0,3\%$$

1) Phys. Rev. 18. 1921. 251.

2) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 19. 1930. 119 bis 120.

für nächste Nachbaratome in der Äquatorialebene und nach Formel (6) zu

$$\delta d/d_k = -0,3\%$$

für nächste Nachbaratome ausserhalb der Äquatorialebene.

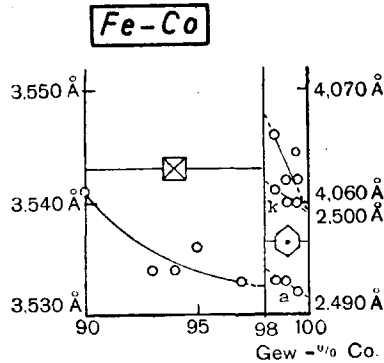
50. Nehmen wir nun an, dass die Breite des Zweiphasengebiets bloss 0 Prozent beträgt, dann läge das Zweiphasengebiet bei 98 Gewichtsprozent Kobalt. Aus den in der Tabelle 18 angeführten und in der Abbildung 17 dargestellten Gitterkonstanten

Tabelle 18.

Gitterkonstanten der homogenen kubischen bzw. hexagonalen Phase von Fe-Co-Legierungen nach Ôsawa.

Gewichtsprozent Kobalt	90	93	94	95	97	98,5	99	99,5
Gitterkonstanten in Å a_k	3,541	3,534	3,534	3,536	3,533			
a_h						2,493	2,493	2,492
c						4,066	4,062	4,062
k						1,631	1,630	1,630

Abb. 17. Gitterkonstanten der kubischen bzw. hexagonalen dichtesten Anordnung von Fe-Co-Legierungen nach Ôsawa. Links Massstab der Gitterkonstanten der kubischen Phase, rechts Massstäbe derjenigen der hexagonalen Phase. Der Gang der Gitterkonstanten in beiden Einphasengebieten gewährleistet die Zuverlässigkeit der Extrapolation.



der homogenen kubischen sowie hexagonalen Phase von Ôsawa¹⁾ ersieht man, dass bei Annäherung zum Zweiphasengebiet die Gitterkonstanten der homogenen kubischen Phase abnehmen, während diejenigen der homogenen hexagonalen Phase wachsen. Die Extrapolation dieser Gitterkonstanten homogener Phasen bis zu der 98 Gewichtsprozent Kobalt enthaltenden Phase ergibt als Gitterkonstante für das kubische Gitter $a_k = 3,533$ Å und als Gitterkonstanten für das hexagonale Gitter $a_h = 2,494$ Å, $c = 4,068$ Å und $k = 1,632$ (statt $c/a = 4,068 : 2,492 = 1,631$). Aus diesen Angaben berechnet sich die Abstandsänderung nach Formel (5) zu

$$\delta d/d_k = -0,2\%$$

1) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 19. 1930. 119 bis 120.

für nächste Nachbaratome in der Äquatorialebene und nach Formel (6) zu

$$\delta d/d_k = -0,2\%$$

für nächste Nachbaratome ausserhalb der Äquatorialebene. Die Abstandsänderungen sowohl äquatorialer als ausseräquatorialer nächster Nachbaratome liegen demnach zwischen $-0,2$ und $-0,3\%$.

Ni-Co-Legierungen.

51. Der mittlere Teil der Abbildung 18 gibt das aus Atomi Ôsawa übernommene Zustandsschaubild des Kobalt-Nickel-Systems nach H. Masumoto¹⁾. Röntgenographisch ist dieses System untersucht worden von Masumoto²⁾ und Ôsawa³⁾. Die Lagen der von ihnen röntgenographisch untersuchten Proben auf der Konzentrationsachse und die diesen zukommenden Gittertypen sind am unteren Rande der Abbildung 18 eingezeichnet.

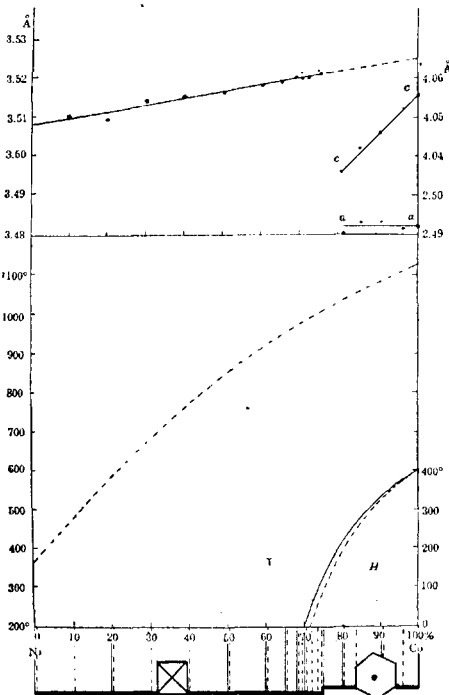


Abb. 18. Im oberen Teil Gitterkonstanten der Phasen kubischer und hexagonaler dichtester Anordnung von Ni-Co-Legierungen nach Ôsawa. Links Massstab für Gitterkonstanten der kubischen Phase, rechts für diejenigen der hexagonalen Phase. Im Mittelteil das Zustandsschaubild des Ni-Co-Systems nach Masumoto. Unterhalb die Verteilung der von Masumoto () und Ôsawa (•) röntgenographisch untersuchten Proben und deren Gittertypen. Die Angaben des Zustandsschaubilds und der Röntgenanalyse decken sich bis auf die Lage des Zweiphasengebiets.

Es entspricht also der γ -Phase ein der dichtesten kubischen Anordnung und der H -Phase ein der dichtesten hexagonalen

1) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 19. 1930. 114.

2) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 15. 1926. 468.

3) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 19. 1930. 110 bis 115.

Anordnung zukommendes Gitter. Die Angaben des Zustandschaubilds und der Röntgenanalyse decken sich bis auf die Lage des Zweiphasengebiets, das nach dem Zustandsschaubild zwischen 70 und 71 Gewichtsprozent Kobalt zu liegen kommt, während es nach den Angaben der Röntgenanalyse zwischen 75 und 80 Gewichtsprozent Kobalt läge. Alle von Ôsawa untersuchten Proben wurden in einer Wasserstoffatmosphäre bei 1100°C während dreier Stunden getempert, um alsdann langsam bis auf Zimmertemperatur abgekühlt zu werden. Als Ausgangsstoffe dienten elektrolytischer Kobalt, der 0,18% Eisenbeimengungen enthielt, und Nickel, das 0,10% Fe, 0,037% C, 0,019% S, 0,006% Si und 0,013% Cu als Beimengungen aufwies.

52. Gitterkonstanten aus dem Zweiphasengebiet liegen nicht vor. Die Berechnung der Abstandsänderung bei der Umordnung aus der kubischen in die hexagonale Atomanordnung verlangt somit die Bestimmung der Werte der Gitterkonstanten an den Grenzen des Zweiphasengebiets durch Extrapolation der Gitterkonstanten der angrenzenden homogenen Gebiete. Es lassen sich aber die Lagen der Grenzen des Zweiphasengebiets aus den röntgenographischen Angaben von Masumoto und Ôsawa nicht eindeutig bestimmen. Die Extrapolation ist also undurchführbar und die Abstandsänderung nächster Nachbaratome daher nur indirekt abschätzbar. Berücksichtigt man nämlich, dass die Breite des Zweiphasengebiets höchstens 5% beträgt, so könnte man zur Berechnung der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome statt der Gitterkonstanten des Zweiphasengebiets die Gitterkonstanten derjenigen röntgenographisch untersuchten homogenen Legierungen verwenden, die dem Zweiphasengebiet am nächsten liegen. Es sind das nach Ôsawa eine Legierung mit 75 Gewichtsprozent Kobalt für die kubische Phase und eine mit 80 Gewichtsprozent Kobalt für die hexagonale Phase. Die Gitterkonstante der ersteren ist $a_k = 3,521 \text{ \AA}$ und diejenigen der letzteren sind $a_h = 2,489 \text{ \AA}$, $c = 4,036 \text{ \AA}$ und $k = 1,621$ ¹⁾. Aus diesen Angaben berechnet sich die Abstandsänderung nach Formel (5) zu

$$\delta d/d_k = -0,03 \%$$

für nächste Nachbaratome in der Äquatorialebene und nach Formel (6) zu

$$\delta d/d_k = -0,5 \%$$

1) Sci. Rep. Tôhoku Univ. 19. 1930. 112 bis 113.

für nächste Nachbaratome ausserhalb der Äquatorialebene. Da aus dem oberen Teil der Abbildung 18, die den von Ōsawa übernommenen Gang der Gitterkonstanten anzeigt, folgt, dass die Seitenlänge der hexagonalen Einheitszelle keinen systematischen Gang mit der Konzentration aufweist, und dass die Höhe der hexagonalen Einheitszelle und die Seitenlänge des Einheitswürfels der kubischen Phase mit der Konzentration ansteigen, so ergibt sich aus den Formeln (5) und (6), dass die wirklichen Abstandsänderungen jedenfalls nicht grösser sind als die oben errechneten.

Cu-Sb-Legierungen.

53. Der eingerahmte Teil der Abbildung 19 gibt das aus A. Westgren, G. Hägg und S. Eriksson übernommene Zustandsschaubild des Kupfer-Antimon-Systems nach Sir H. C. Carpenter¹⁾. Röntgenographisch ist dieses System untersucht worden von Westgren, Hägg und Eriksson²⁾, sowie von E. Vyron Howells und W. Morris-Jones³⁾. Die Lagen der von ihnen röntgenographisch untersuchten Proben auf der Konzentrationsachse und die denselben zukommenden Gittertypen, soweit es sich um die ku-

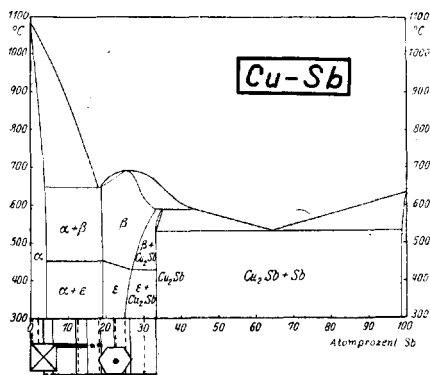


Abb. 19. Im Rahmen das Zustandsschaubild des Cu-Sb-Systems nach Carpenter. Unterhalb die Verteilung der von Westgren, Hägg und Eriksson (j), sowie von Howells und Morris-Jones (i) röntgenographisch untersuchten Proben und deren Gittertypen, soweit es sich um die kubische und die hexagonale dichteste Anordnung handelt. Die Angaben des Zustandsschaubilds und der Röntgenanalyse decken sich.

bische und die hexagonale dichteste Anordnung handelt, sind am unteren Rande der Abbildung 19 eingezeichnet. Es entspricht also der α -Phase ein Gitter kubischer und der ϵ -Phase ein Gitter hexagonaler dichtester Atomanordnung. Wie ersichtlich, decken sich die Angaben des Zustandsschaubilds mit den Ergebnissen der Röntgenanalyse gut, und die Grenzen des Umordnungsgebiets aus der kubischen in die hexagonale dichteste Anordnung kön-

1) Z. physikal. Ch. B. 4. 1929. 455.

2) Z. physikal. Ch. B. 4. 1929. 454 bis 461.

3) Phil. Mag. 9. 1930. 993 bis 1014.

nen somit mit der oberen Grenze der homogenen α -Phase und der unteren Grenze der homogenen ε -Phase identifiziert werden.

54. Im Umordnungsgebiet sind Gitterkonstanten bestimmt worden von Howells und Morris-Jones. Sie verwandten zur Herstellung ihrer Legierungen Kupfer elektrolytischen Ursprungs und Antimon von 99,916 % Reinheit. Um die Homogenität der Legierungen zu sichern, wurde jede Probe bis über ihren Schmelzpunkt erhitzt, und um sicher zu sein, dass die Legierungen in wohlbestimmten Gleichgewichtszuständen sich befänden, wurden die Proben verlängerten Temperungen unterworfen. Die Genauigkeit ihrer Messungen schätzen sie als zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{6}$ Prozent liegend. Als Gitterkonstanten des Zweiphasensystems führen sie an für eine 12 Atomprozent Antimon enthaltende Legierung $a_k = 3,670 \text{ \AA}$ für das kubische Gitter und $a_h = 2,728 \text{ \AA}$, $c = 4,288 \text{ \AA}$ und $k = 1,572$ für das hexagonale Gitter¹⁾. Aus diesen Angaben berechnen sich nach Formel (5) die Abstandsänderungen zu

$$\delta d/d_k = 5,1 \%$$

für nächste Nachbaratome in der Äquatorialebene und nach Formel (6) zu

$$\delta d/d_k = 2,3 \%$$

für nächste Nachbaratome ausserhalb der Äquatorialebene. Bei der Umordnung der Atome der Kupfer-Antimon-Legierung, aus der kubischen dichtesten Anordnung in die hexagonale dichteste wachsen somit die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome, und zwar um die ausserordentlich hohen Beträge von 5,1 % für äquatoriale und um 2,3 % für ausseräquatoriale Nachbaratome.

55. Die Zuverlässigkeit dieser alleinstehenden Angaben der Gitterkonstanten aus dem Umordnungsgebiet lässt sich prüfen durch Heranziehung von Gitterkonstanten von Howells und Morris-Jones, sowie Westgren, Hägg und Eriksson und E. J. Evans für die angrenzende kubische und hexagonale Phase. Die in Betracht kommenden Gitterkonstanten von Howells und Morris-Jones sind verzeichnet in der Tabelle 19²⁾. Die Angaben der Tabelle sind in Abbildung 20 als Kreise eingetragen. Die

1) Phil. Mag. 9. 1930. 995 bis 996.

2) Phil. Mag. 9. 1930. 995.

Tabelle 19.

Gitterkonstanten der kubischen bzw. hexagonalen Phase von Cu-Sb-Legierungen nach Howells und Morris-Jones.

Atemprozent Antimon	0,0	2,0	18	22	25	30
Gitterkonstanten in Å a_k	3,610	3,644				
a_h			2,728	2,752	2,766	2,766
c			4,288	4,326	4,348	4,348
k			1,572	1,572	1,572	1,572

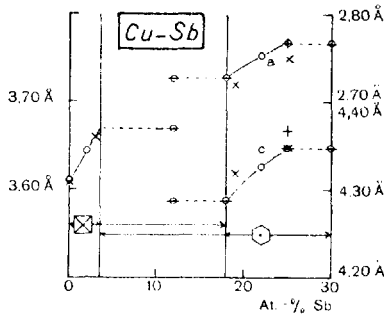


Abb. 20. Gitterkonstanten der Phasen kubischer und hexagonaler dichtester Anordnung von Cu-Sb-Legierungen nach Westgren, Hagg und Eriksson (+), Howells und Morris-Jones (O), sowie Evans (X). Links Massstab der Gitterkonstanten der kubischen Phase, rechts Massstäbe derjenigen der hexagonalen Phase. Der Gang der Gitterkonstanten in beiden Einphasengebieten gewährleistet die Zuverlässigkeit der Gitterkonstanten des Zweiphasengebiets.

durch die beiden Kreise der homogenen kubischen Phase gelegte Gerade erreicht die Höhe der Gitterkonstante der kubischen Phase im Umordnungsgebiet bei einer Konzentration von 3,5 Atomprozent Antimon, was mit dem Ergebnis von Carpenter gut übereinstimmt, nach dem die obere Grenze der α -Phase bei etwa 4 Atomprozent Antimon zu liegen kommt. Andererseits sind die Gitterkonstanten der hexagonalen Phase aus dem Umordnungsgebiet gleich denjenigen der 18 Atomprozent Antimon enthaltenden Legierung, die nach Carpenter's Zustandsschaubild gerade auf die gemeinsame Grenze des kubisch-hexagonalen Zwei- und des hexagonalen Einphasengebiets zu liegen kommt. Auch schliessen sich die Gitterkonstanten dieser letzteren Legierung den Gitterkonstanten der nachfolgenden drei antimonreicheren Legierungen gut an, von denen die erste noch im hexagonalen Einphasengebiet, die letzte aber schon im hexagonal-tetragonalen Zweiphasengebiet liegt. Da die Gitterkonstanten der zweiten und dritten Legierung gleich sind, so kommt die zweite Legierung auf die gemeinsame Grenze der homogenen hexagonalen und der heterogenen hexagonal-tetragonalen Phase zu liegen, was wiederum mit dem Ergebnis von Carpenter übereinstimmt.

56. Zum weiteren Vergleich seien auch die von Westgren, Hägg und Eriksson bestimmten Gitterkonstanten von Kupfer-Antimon-Legierungen herangezogen¹⁾. Die von diesen Forschern untersuchten Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Elektrokupfer mit Antimon von Kahlbaum erhalten. Um sie möglichst homogen zu machen, wurden sie aus dem Schmelztiegel auf eine Eisenplatte gegossen und mehrere Tage bei einer passenden Temperatur getempert. Ihre Zusammensetzung wurde durch chemische Analyse nachgeprüft. Die angeführten Gitterkonstanten sind:

$a_k = 3,608 \text{ \AA}$ für reines Kupfer;

$a_k = 3,66 \text{ \AA}$ für die an Antimon gesättigte α -Phase, die nach den Verfassern bei etwa 3 Atomprozent Antimon liegen soll;

$a_h = 2,72 \text{ \AA}$, $c = 4,32 \text{ \AA}$ und $k = 1,59$ für das kupferreichere Ende der homogenen hexagonalen Phase, die nach den Verfassern bei etwa 19 Atomprozent Antimon liegen soll;

$a_h = 2,750 \text{ \AA}$, $c = 4,349 \text{ \AA}$ und $k = 1,582$ für das kupferärmere Ende der homogenen hexagonalen Phase, die bei etwa 25 Atomprozent Antimon liegen soll.

Diese Gitterkonstanten sind in der Abbildung 20 durch liegende Kreuze vermerkt, während stehende Kreuze die Gitterkonstanten $a_h = 2,777 \text{ \AA}$ und $c = 4,367 \text{ \AA}$ der Legierung Cu_3Sb nach Morris-Jones und Evans²⁾ wiedergeben. Wie aus der Abbildung ersichtlich, stimmen die Gitterkonstanten der kubischen Phase gut, diejenigen der hexagonalen Phase leidlich untereinander überein. Somit müssen die der Berechnung der Abstandsänderung zugrunde gelegten Gitterkonstanten der Legierung aus dem kubisch-hexagonalen Zweiphasengebiet für gesichert gelten und ist die ausserordentliche Grösse der Abstandsänderungen ausser Zweifel gesetzt.

Ag-Al-Legierungen.

57. Der eingerahmte Teil der Abbildung 21 gibt das aus dem Strukturbericht übernommene Zustandsschaubild des Silber-Aluminium-Systems³⁾. Röntgenographisch ist dieses System untersucht worden von A. F. Westgren und A. J. Bradley⁴⁾.

1) Z. physikal. Ch. B. 4. 1929. 454 bis 457.

2) Phil. Mag. 4. 1927. 1309.

3) Z. Kristallogr. Ergänzungsband: Strukturbericht 1913—1928. 1931. 557.

4) Phil. Mag. 6. 1928. 280 bis 288.

Ihre zu untersuchenden Legierungen wurden hergestellt durch Zusammenschmelzen von reinem Silber mit elektrolytischem Aluminium. Die Zusammensetzung der Proben wurde kontrolliert durch chemische Bestimmung sowohl von Silber als auch von Aluminium. Die gepulverten Legierungen wurden rekristallisiert durch Erhitzen im Vakuum für einige Minuten bis zu einer Temperatur von etwa 100 Grad unterhalb des Schmelzpunktes. Die Lagen dieser röntgenographisch untersuchten Proben auf der Konzentrationsachse und die diesen zukommenden Gittertypen, soweit es sich um die kubische und die hexagonale dichteste Anordnung handelt, sind am unteren Rande der Abbildung 21 eingezeichnet. Wie ersichtlich, decken sich die Angaben des

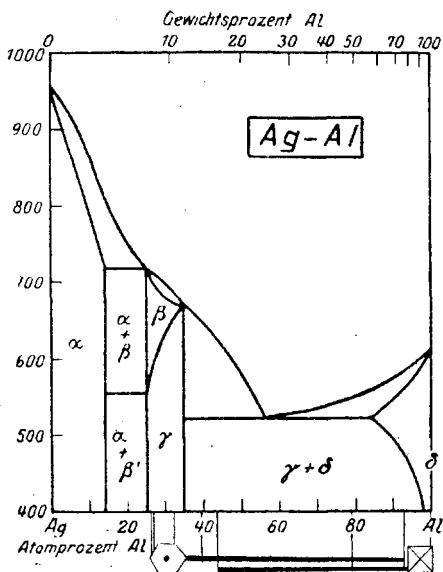


Abb. 21. Im Rahmen das Zustandsschaubild des Ag-Al-Systems aus dem Strukturbericht. Unterhalb die Verteilung der von Westgren und Bradley röntgenographisch untersuchten Proben und deren Gittertypen, soweit es sich um die kubische und die hexagonale dichteste Anordnung handelt. Die Angaben des Zustandsschaubilds und der Röntgenanalyse decken sich nicht vollständig.

Zustandsschaubilds nicht völlig mit den Ergebnissen der Röntgenanalyse. Das Silberende des Gebiets der homogenen γ -Phase, der Phase dichtester hexagonaler Anordnung, ist zwischen 26 und 27 Atomprozent Aluminium zu verlegen, und das Aluminiumende zwischen 39 und 43 Atomprozent Aluminium. Letzteres führt zur Verengung des Zweiphasengebiets mit der kubischen und hexagonalen dichtesten Anordnung.

58. In das Umordnungsgebiet aus der hexagonalen dichtesten in die kubische dichteste Anordnung fallen von den untersuchten Legierungen diejenigen mit 43, 79 und 93 Atom-

ferner, dass die aluminiumreichere Grenze der homogenen hexagonalen Phase bei 40 Atomprozent Aluminium liegt.

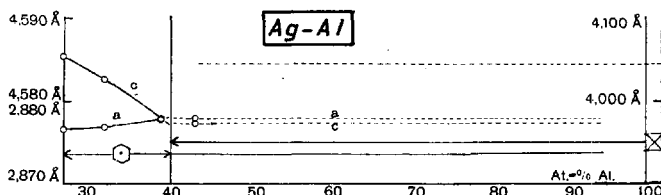


Abb. 22. Gitterkonstanten der Phasen kubischer und hexagonaler dichtester Anordnung von Ag-Al-Legierungen nach Westgren und Bradley. Links Massstäbe für die Gitterkonstanten der hexagonalen Phase, rechts für diejenigen der kubischen Phase.

Ag-Sb-Legierungen.

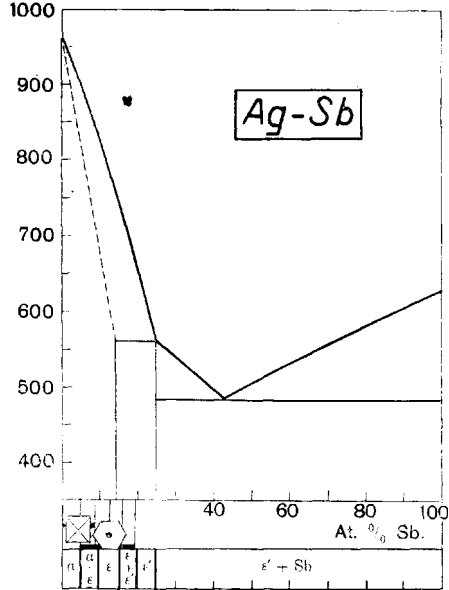
60. Der obere eingerahmte Teil der Abbildung 23 gibt das Zustandsschaubild des Silber-Antimon-Systems nach G. I. Petrenko¹⁾. Röntgenographisch ist dieses System untersucht worden von A. Westgren, G. Hägg und S. Eriksson²⁾. Die zu untersuchenden Legierungen stellten sie durch Zusammenschmelzen von Feinsilber mit Antimon von Kahlbaum her. Um die Legierungen möglichst homogen zu machen, wurden dieselben aus dem Schmelztiigel auf eine Eisenplatte gegossen und dann mehrere Tage lang bei einer passenden Temperatur getempert. Ihre Zusammensetzung wurde durch chemische Analyse nachgeprüft. Die Lagen der röntgenographisch untersuchten Proben auf der Konzentrationsachse und die diesen zukommenden Gittertypen, soweit es sich um die kubische und die hexagonale dichteste Anordnung handelt, sind im mittleren Teil der Abbildung 23 eingezeichnet. Es kann somit das Zustandsschaubild von Petrenko nicht richtig sein. Erstens ist die Löslichkeit des Antimons in Silber nicht 14 Atomprozent, wie sie im Zustandsschaubild angegeben wird, sondern nur etwa 5 Atomprozent. Zweitens treten im Silber-Antimon-System bei gewöhnlicher Temperatur zwei verschiedene intermediäre Phasen auf, die beide ausgedehnte Homogenitätsgebiete haben, und nicht nur eine Phase, wie es das Zustandsschaubild haben will. Diese Korrekturen zum Zustandsschaubild

1) Z. anorg. Ch. 50. 1906. 143.

2) Z. physikal. Ch. B. 4. 1929. 461 bis 463.

enthält der untere eingerahmte Teil der Abbildung, wo mit α die Phase kubischer, mit ε die Phase hexagonaler dichtester Anordnung bezeichnet ist.

Abb. 23. Im oberen Rahmen das Zustandsschaubild des Ag-Sb-Systems nach Petrenko. In der Mitte die Verteilung der von Westgren, Hägg und Eriksson röntgenographisch untersuchten Proben und deren Gittertypen, soweit es sich um die kubische und die hexagonale dichteste Anordnung handelt. Im unteren Rahmen röntgenographisch begründete Abänderungen des Zustandsschaubilds.



61. Gitterkonstanten für die einzige im Umordnungsgebiet aus der kubischen in die hexagonale Anordnung liegende, 9 Atomprozent Antimon enthaltende Probe werden von Westgren, Hägg und Eriksson nicht angeführt. Es wird jedoch festgestellt, dass innerhalb des Gebiets der kubischen dichtesten Anordnung die Gitterkonstante von $4,078 \text{ \AA}$ für das reine Silber auf $4,113 \text{ \AA}$ für die mit Antimon gesättigte Phase anwächst; dass die Gitterdimensionen der hexagonalen dichtesten Anordnung innerhalb des Homogenitätsgebiets dieser Phase mit fallender Antimonkonzentration von $a = 2,959 \text{ \AA}$, $c = 4,786 \text{ \AA}$ und $k = 1,617$ auf $a = 2,921 \text{ \AA}$, $c = 4,775 \text{ \AA}$ und $k = 1,634$ fallen. Unter Benutzung des Höchstwerts für die Gitterkonstante der homogenen kubischen Phase und des Mindestwerts für die Gitterkonstanten a und c der homogenen hexagonalen Phase errechnen sich die Abstandsänderungen nach Formel (5) zu

$$\delta d/d_k = 0,1\%$$

für nächste Nachbaratome in der Äquatorialebene und nach Formel (6) zu

$$\delta d/d_k = 0,2\%$$

für nächste Nachbaratome ausserhalb der Äquatorialebene. Bei der Umordnung der Atome der Silber-Antimon-Legierung aus der kubischen dichtesten in die hexagonale dichteste Anordnung wachsen die Abstände sowohl der äquatorialen als der ausser-äquatorialen Nachbaratome und übersteigen die Abstandsänderungen nicht $0,2\%$.

Äu-Hg-Legierungen.

62. Der eingerahmte Teil der Abbildung 24 gibt den Verlauf der Quecksilbertensionen von Goldamalgamen nach W. Biltz und F. Meyer für drei verschiedene Temperaturen¹⁾. Aus dem Gang der Quecksilbertensionen lässt sich erschliessen das Vorhandensein eines Einphasengebiets von 0 bis 17,9 Gewichtsprozent Quecksilber, das Auftreten eines Zweiphasengebiets von 17,9 bis 21,0 Gewichtsprozent Quecksilber und das Auftreten eines neuen Einphasengebiets von 21,0 bis 24,6 Gewichtsprozent Quecksilber. Röntgenographisch ist das Gold-Quecksilber-System untersucht worden von Adolf Pabst²⁾. Er verwandte zur Herstellung von Amalgamen destilliertes Quecksilber und durch Glühen getrocknetes chemisch reines Goldpulver von de Haen. Sämtliche Amalgame wurden 18 bis 90 Stunden lang bei bis 300° C getempert, und es zeigte sich, dass nach 18-stündigem Tempern keine röntgenographisch nachweisbaren Veränderungen mehr stattfanden. Die Lagen der durchstrahlten Proben auf der Konzentrationsachse und die ihnen zukommenden Gittertypen, soweit es sich um die kubische und die hexagonale dichteste Anordnung handelt, sind am unteren Rande der Abbildung 24 eingezeichnet. Es kommt also den sechs quecksilberärmsten Amalgamen kubische dichteste Anordnung zu, den beiden quecksilberreichsten hexagonale dichteste Atomanordnung, und den 17,3 und 20,0 Gewichtsprozent Quecksilber enthaltenden Legierungen die beiden dichtesten Atomanordnungen.

63. Die Gitterkonstanten der im Umordnungsgebiet liegenden, 20,0 Gewichtsprozent Quecksilber enthaltenden Legierungen sind nach Pabst³⁾: $a_k = 4,110 \text{ \AA}$ für die Länge der Würfelkante der kubischen Phase, $a_h = 2,904 \text{ \AA}$ für die Basis, $c = 4,758 \text{ \AA}$ für die Höhe und $k = 1,633$ für das Verhältnis der Höhe zur Basis der hexagonalen Phase. Aus diesen Werten errechnet sich die Ab-

1) Z. anorg. Ch. 176. 1928. 29.

2) Z. physikal. Ch. B. 3. 1929. 443 bis 455.

3) Z. physikal. Ch. B. 3. 1929. 450.

dung 25 durch offene Kreise wiedergegeben, während durchstrichene Kreise die Gitterkonstanten im Zweiphasengebiet darstellen. Wie man sieht, schliessen sich die Gitterkonstanten

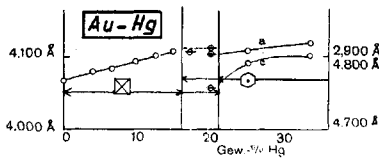


Abb. 25. Gitterkonstanten der Phasen kubischer und hexagonaler dichtester Anordnung von Au-Hg-Amalgamen nach Pabst. Links Massstab der Gitterkonstanten der kubischen Phase, rechts Massstäbe derjenigen der hexagonalen Phase. Der Gang der Gitterkonstanten in beiden Einphasengebieten gewährleistet die Zuverlässigkeit der Gitterkonstanten des Zweiphasengebiets.

des Umordnungsgebiets denjenigen des homogenen kubischen Gebiets gut an und widersprechen nicht der einzigen Angabe aus dem homogenen hexagonalen Gebiet. Es beträgt auch der Unterschied der Gitterkonstanten für die kubischen Gitter der 17,3 und 20,0 Gewichtsprozent Quecksilber enthaltenden Legierungen nicht volle 0,1% und liegt somit innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Messungen.

Pb-Bi-Legierungen.

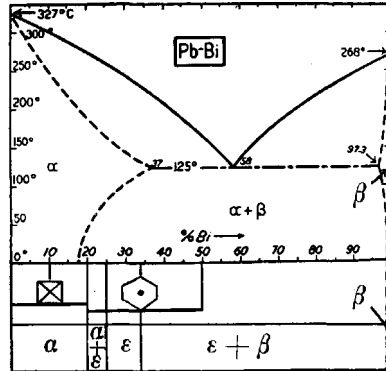
65. Der eingerahmte Teil der Abbildung 26 gibt das Zustandsschaubild des Blei-Wismut-Systems nach den International Critical Tables¹⁾. Röntgenographisch ist dieses System untersucht worden von A. Solomon und W. Morris Jones an Proben, die langdauernden Temperungen und sehr langsamer Abkühlung unterworfen worden waren²⁾. Die Lagen der von ihnen röntgenographisch untersuchten Proben auf der Konzentrationsachse und die denselben zukommenden Gittertypen sind am unteren Rande der Abbildung 26 eingezeichnet. Wie ersichtlich, decken sich die Angaben des Zustandsschaubilds nicht mit den Ergebnissen der Röntgenanalyse. Nach dem Zustandsschaubild enthält das Blei-Wismut-System nur zwei Bereiche homogener Phasen: eines am Blei- und das andere am Wismutende. Nach den röntgenographischen Angaben hingegen kommen dem Blei-Wismut-System drei Gebiete homogener Phasen zu: ausser der kubischen flächenzentrierten Phase des Bleiendes und der rhomboed-

1) Band 2. S. 414.

2) Phil. Mag. 11. 1931. 1090 bis 1101.

rischen flächenzentrierten des Wismutendes noch eine Phase hexagonaler dichtester Atomanordnung. Die röntgenographisch bedingten Abänderungen des Zustandsschaubilds sind im unteren

Abb. 26. Im oberen Teil das Zustandsschaubild des Pb-Bi-Systems aus den International Critical Tables. In der Mitte die Verteilung der von Solomon und Jones röntgenographisch untersuchten Proben und deren Gittertypen, soweit es sich um die kubische und die hexagonale dichteste Anordnung handelt. Im unteren Teil röntgenographisch begründete Abänderungen des Zustandsschaubilds.



Rahmen der Abbildung 26 dargestellt. Demnach erstreckt sich das homogene Gebiet der kubischen Phase von 0 bis unterhalb 20 Gewichtsprozent Wismut und dasjenige der homogenen hexagonalen Phase von etwa 25 bis etwa 33 Gewichtsprozent Wismut.

66. Im Umordnungsgebiet aus der kubischen in die hexagonale Phase haben Solomon und Jones Gitterkonstanten bestimmt für eine 20 Gewichtsprozent Wismut enthaltende Legierung¹⁾. Die Gitterkonstanten dieser Legierung sind: $a_k = 4,946 \text{ \AA}$ für das kubische Gitter und $a_h = 3,477 \text{ \AA}$ und $k = 1,66$ für das hexagonale. Aus diesen Werten berechnet sich die Abstandsänderung nächster Nachbaratome nach Formel (5) zu

$$\delta d/d_k = -0,6\%$$

für nächste Nachbaratome innerhalb der Äquatorialebene und nach (6) zu

$$\delta d/d_k = 0,6\%$$

für ausserhalb der Äquatorialebene liegende nächste Nachbaratome. Die Zuverlässigkeit dieser alleinstehenden Angabe der Gitterkonstanten aus dem Umordnungsgebiet lässt sich prüfen durch Heranziehung der von Solomon und Jones bestimmten Gitterkonstanten für die angrenzende homogene ku-

1) Phil. Mag. 11. 1931. 1093.

bische sowie hexagonale Phase¹⁾, welche die Tabelle 22 enthält. Die Gitterkonstanten a und c dieser Tabelle sind in

Tabelle 22.

Gitterkonstanten der kubischen bzw. hexagonalen Phase von Pb-Bi-Legierungen nach Solomon und Jones.

Gewichtsprozent Wismut	0	10	20	25	33	50
Gitterkonstanten in Å						
a	4,930	4,938	4,646			
c			3,477	3,477	3,483	3,483
k			1,66	1,66	1,66	1,66

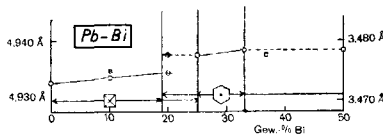


Abb. 27. Gitterkonstanten der Phasen kubischer und hexagonaler dichtester Anordnung von Pb-Bi-Legierungen nach Solomon und Jones. Links Masstab der Gitterkonstanten der kubischen

Phase, rechts Masstab derjenigen der hexagonalen Phase. Der Gang der Gitterkonstanten in beiden Einphasengebieten gewährleistet die Zuverlässigkeit der Gitterkonstanten des Zweiphasengebiets.

der Abbildung 27 als Kreise eingetragen, und ihnen schliessen sich gut an die durch durchstrichene Kreise gekennzeichneten Gitterkonstanten der Legierung aus dem kubisch-hexagonalen Zweiphasengebiet.

Übersichtstabellen der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome.

67. Die errechneten Abstandsänderungen nächster Nachbaratome sind zusammengestellt in den Tabellen 23 und 24 und den Abbildungen 28 und 29.

1) Phil. Mag. 11. 1931. 1093.

Tabelle 23.

Abstandsverminderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der kubischen flächenzentrierten in die kubische raumzentrierte Anordnung.

Substanz	Abstandsverminderung in $\frac{0}{0}/\frac{0}{0}$ (Markierung ○)	Ausgangsdaten der Berechnung
Fe	2,5	Gitterkonstanten im Umwandlungspunkt A_4
Cu-Zn	2,5	Gitterkonstanten aus dem Umordnungsgebiet
	2,3	Volumina pro Atom; für das flächenzentrierte Gitter extrapoliert bis zur Löslichkeitsgrenze durch Verlängerung um $\frac{1}{16}$; für das raumzentrierte Gitter — der Wert auf der Löslichkeitsgrenze
Ag-Zn	3,3	Volumina pro Atom extrapoliert bis zu den Löslichkeitsgrenzen durch Verlängerung um $\frac{1}{4}$ für das flächenzentrierte Gitter und um $\frac{1}{3}$ für das raumzentrierte Gitter
Ag-Cd	2,5	Gitterkonstanten aus dem Umordnungsgebiet
Ni-Al	2,1	Volumina pro Atom extrapoliert bis zu den Löslichkeitsgrenzen durch Verlängerung um $\frac{1}{38}$ für das flächenzentrierte Gitter und um $\frac{1}{17}$ für das raumzentrierte Gitter
Fe-Co	2,4	Gitterkonstanten aus dem Umordnungsgebiet
Fe-Ni	2,2	" " " "
	2,1	" " " "
Fe-Mn	2,4	" " " "
Cu-Mn-Al	1,3	Gitterkonstanten koexistierender Gitter
	2,1	Gitterkonstanten aus dem Umordnungsgebiet
C-Stahl	2,6	Gitterkonstanten koexistierender Gitter
Ni-Stahl	2,8	" " "
	1,9	" " "
	2,0	" " "
	1,8	" " "
NiCr-Stahl	2,1	" " "
CrNi-Stahl	2,2	" " "

Aus dieser ersten Übersichtstabelle und den Markierungen ○ der linken Hälfte der Abbildung 28 ersieht man, dass die Abstandsänderungen zwischen $-1,3$ und $-3,3\%$ schwanken, mit dem arithmetischem Mittel bei ungefähr

— $2\frac{1}{3}\%$. Aus der linken Hälfte der Abbildung 28 entnimmt man ferner, dass von den 19 eingetragenen Angaben 16 sich zu einem zusammenhängenden Komplex häufen,

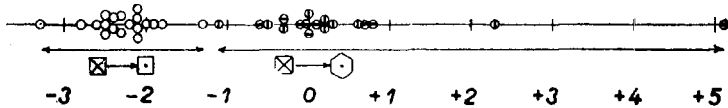


Abb. 28. Verteilung der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der kubischen flächenzentrierten Anordnung in die kubische raumzentrierte (O: Ag-Zn; Ni-Stahl; C-Stahl; Cu-Zn, Fe, Ag-Cd; Fe-Co, Fe-Mn; Cu-Zn, Cr-Ni-Stahl; Fe-Ni; Cu-Mn-Al, Ni-Al, Fe-Ni, NiCr-Stahl; Ni-Stahl; Ni-Stahl; Ni-Stahl; Cu-Mn-Al) und in die hexagonale dichteste Anordnung (□, ⊕: Ag-Al; Pb-Bi; Co-Ni; Fe-Co, Fe-Co; Au-Hg; Co-Ni; Co, Co; Ag-Sb; Ag-Sb, Au-Hg; Ce; Pb-Bi; Ag-Al; Ce; Cu-Sb; Cu-Sb).

ausserhalb dessen nur 3 Angaben liegen. Diese drei ausserhalb liegenden Angaben sind: $-3,3\%$ für Ag-Zn, $-2,8\%$ für eine der Ni-Stahl-Proben und $-1,3\%$ für eine der Cu-Mn-Al-Proben. Es sind aber diese Angaben zugleich die unzuverlässigsten: der Wert für Ag-Zn ist abgeleitet durch eine verhältnismässig weite Extrapolation; der Wert 2,8 für die betreffende Cu-Mn-Al-Probe stammt von einer Legierung unbekannter Vorgeschichte; der Wert 1,3 für die betreffende Ni-Stahl-Probe passt nicht zu den drei anderen Werten (1,8, 1,9 und $2,0\%$) dieses Stahles. Es ist deshalb wohl durchaus begründet, diese drei ausserhalb des zusammenhängenden Komplexes liegenden Angaben nicht zu berücksichtigen. Alsdann liegen aber die Abstandsänderungen zwischen den engeren Grenzen von $-2,8$ und $-1,8$ Prozent und beträgt das arithmetische Mittel ungefähr $-2\frac{1}{4}\%$. Somit ergibt sich aus dem vorliegendem Zahlenmaterial, dass die durch den Koordinations-effekt bedingte mittlere Abstandsänderung nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der kubischen flächenzentrierten Anordnung in die kubische raumzentrierte im Mittel gegen $-2\frac{1}{4}\%$ beträgt, während V. M. Goldschmidt für diese Umordnung eine Verminderung des Atomabstands um etwa 3% angibt¹⁾.

Aus der zweiten Übersichtstabelle und den Markierungen ⊕ und ⊙ der rechten Hälfte der Abbildung 28 ersieht man, dass die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome zwischen $-1,1$ und $+5,1$ Prozent liegen.

1) Z. physikal. Ch. 133. 1928. 415.

Trans. Faraday Soc. 25. 1929. 281.

Tabelle 24.

Abstandsänderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der kubischen dichtesten in die hexagonale dichteste Anordnung.

Substanz	Abstandsänderung.		Ausgangsdaten der Berechnung
	innerhalb (\ominus) der Äquatorialebene	ausserhalb (\oplus)	
Ce	+ 0,8%	+ 0,3%	Gitterkonstanten koexistierender Gitter
Co	0,0%	0,0%	" " "
Fe-Co	- 0,3%	- 0,3%	Gitterkonstanten in der Nähe der Löslichkeitsgrenzen
Co-Ni	- 0,03%	- 0,5%	Gitterkonstanten in der Nähe der Löslichkeitsgrenzen
Cu-Sb	+ 5,1%	+ 2,3%	Gitterkonstanten aus dem Umordnungsgebiet
Ag-Al	+ 0,7%	- 1,1%	" " " "
Ag-Sb	+ 0,1%	+ 0,2%	Gitterkonstanten auf den Löslichkeitsgrenzen
Au-Hg	- 0,1%	+ 0,2%	Gitterkonstanten aus dem Umordnungsgebiet
Pb-Bi	- 0,6%	+ 0,6%	" " " "

Ein Vergleich der Markierungen \circ der rechten Seite der Abbildung 28 mit den Markierungen \ominus und \oplus der linken Seite derselben Abbildung führt zu der Feststellung, dass die Angaben für die 9 Substanzen der rechten Hälfte über eine drei Mal so grosse Strecke verteilt sind, wie die Angaben der 19 Substanzen der linken Hälfte. Diese grosse Streuung der Werte der Abstandsänderungen bei der Umordnung aus der kubischen dichtesten in die hexagonale dichteste Anordnung ist bedingt durch das variierende Achsenverhältnis des angenommenen hexagonalen Gitters, was aus Abbildung 29

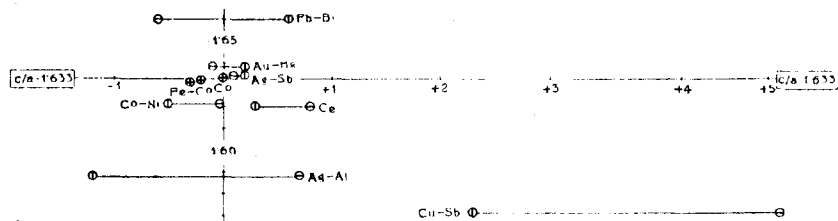


Abb. 29. Die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome und die Differenzen derselben für die innerhalb (\ominus) und ausserhalb (\oplus) der Äquatorialebene liegenden Nachbaratome werden zu 0 bei Annäherung des Achsenverhältnisses des hexagonalen Gitters an 1,633.

hervorgeht, in der Achsenverhältnisse und Abstandsänderungen zusammengestellt sind. Aus dieser Abbildung ergibt sich, dass die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome und die Differenzen derselben für innerhalb und ausserhalb der Äquatorialebene liegende Nachbaratome zu 0 werden bei Annäherung des Achsenverhältnisses an 1,633, den der Kugelpackung zukommenden Wert. Somit ergibt sich aus dem vorliegendem Zahlenbestand, dass *die durch den Koordinationseffekt bedingten mittleren Abstandsänderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der kubischen dichtesten in die hexagonale dichteste Anordnung vom Achsenverhältnis des hexagonalen Gitters abhängig sind, derart dass die Abstandsänderungen zu 0 werden mit Annäherung des Achsenverhältnisses an 1,633*. Diese Feststellung enthält in sich die Aussage von V. M. Goldschmidt, dass die kubische dichteste und die hexagonale dichteste Atomanordnung praktisch oder absolut gleiche Atomabstände aufweisen¹⁾, bzw. der Unterschied dieser Atomabstände jedenfalls weniger als 1% beträgt²⁾.

Zusammenfassung.

68. Die Aussagen von V. M. Goldschmidt über die Werte der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome in metallischen Kristallen bei der Umordnung der Atome aus der kubischen flächenzentrierten Anordnung in die kubische raumzentrierte und in die hexagonale dichteste Anordnung werden rechnerisch nachgeprüft an den Elementen *Ce, Co, Fe*; an den binären Legierungen *Ag—Al, Ag—Cd, Ag—Sb, Ag—Zn, Al—Ni, Au—Hg, Bi—Pb, Co—Ni, Cu—Sb, Cu—Zn, Fe—Co, Fe—Mn, Fe—Ni*; an der ternären Legierung *Cu—Mn—Al* und an einigen *Stählen*. Als Ausgangsdaten der Berechnung werden verwandt Gitterkonstanten oder Volumina pro Atom der koexistierenden kubischen flächen- und raumzentrierten Phase bzw. von Phasen der kubischen und hexagonalen dichtesten Anordnung. In Fällen, in denen direkte experimentelle Bestimmungen dieser Ausgangsdaten nicht vorliegen, sind sie abgeleitet worden aus den Gitterkonstanten oder den Volumina pro Atom der entsprechenden homogenen Phasen durch Extrapolation bis zur Grenze des Zweiphasengebiets, in dem jeweils die Umordnung des einen Gitters in das andere stattfindet. Die Benutzung der Gitterkonstanten

1) Z. physikal. Ch. 133. 1928. 414 bis 416.

2) Skrifter Norske Videnskaps-Akademi 1926 -I, Nr. 2, S. 47.

oder Volumina pro Atom im Gleichgewicht koexistierender Phasen bürgt dafür, dass im allgemeinen die errechneten Abstandsänderungen ausschliesslich der Änderung der Koordinationsart und -zahl zuzuschreiben sind. Bei den 13 für die Umordnung aus der kubischen flächenzentrierten in die kubische raumzentrierte Anordnung angeführten Substanzen liegen die Abstandsänderungen zwischen $-1,3\%$ und $-3,3\%$ und ergibt sich etwa $-2\frac{1}{4}\%$ als zu erwartende mittlere Abstandsänderung bei dieser Umordnung. Bei den 9 für die Umordnung aus der kubischen dichtesten in die hexagonale dichteste Anordnung angeführten Substanzen liegen die Abstandsänderungen zwischen $-1,1\%$ und $+5,1\%$ und ergibt sich eine Abhängigkeit der Abstandsänderungen vom Achsenverhältnis des hexagonalen Gitters dergestalt, dass die Abstandsänderungen zu 0 werden mit der Annäherung des Achsenverhältnisses an 1,633.

Physikalisches Institut.

Universität.

Tartu/Estland.

3. September 1931.

Nachträge.

Silber-Antimon-Legierungen.

69. (Zusatz zu Seite 59.) Bezüglich der Abwechselung einzelner Phasen im Silber-Antimon-System gelangen S. J. Broderick und W. F. Ehret¹⁾ zu in jeder Hinsicht denselben Ergebnissen wie A. Westgren, G. Hägg und S. Eriksson. Gitterkonstanten für im Umordnungsgebiet aus der dichtesten kubischen in die dichteste hexagonale Atomanordnung liegende Proben werden jedoch von Broderick und Ehret nicht angeführt. Dennoch lassen sich die Abstandsänderungen nächster Nachbaratome bei der Umordnung aus der kubischen in die hexagonale Anordnung auf Grund einiger von ihnen bestimmter Gitterkonstanten abschätzen und zur Kontrolle der auf Seite 59 berechneten Abstandsänderungen verwenden. Nach Broderick und Ehret ist die Gitterkonstante der an Antimon gesättigten kubischen α -Phase $a = 4,109 \text{ \AA}$. Aus dem Gebiet der hexagonalen ϵ -Phase werden als Gitterkonstanten gegeben $a = 2,920 \text{ \AA}$, $c = 4,774 \text{ \AA}$ und $k = 1,632$ für eine 9,86 Atomprozent Zinn enthaltende Legierung. Diese liegt aber schon fast auf der Grenze des kubisch-hexagonalen Zweiphasengebiets mit dem hexagonalen Einphasengebiet. Die Gitterkonstanten dieser Probe können demnach nur um ein geringes grösser sein als die Gitterkonstanten des Silberendes der homogenen hexagonalen Phase und sind somit zur Abschätzung der oberen Schranke der Abstandsänderungen nächster Nachbaratome verwendbar. Unter Benutzung dieser Gitterkonstanten berechnen sich die Abstandsänderungen nach Formel (5) und Formel (6) zu

$$\delta d/d_k = 0,5 \%$$

für sowohl innerhalb, als ausserhalb der Äquatorialebene liegende nächste Nachbaratome. Es liegen aber die auf Seite 59

1) J. phys. Ch. 35. 1931. 2631—2636.

errechneten Abstandsänderungen auch tatsächlich unterhalb dieser Schranke.

Silber-Zinn-Legierungen.

70. Nach O. Nial, A. Almin und A. Westgren¹⁾ koexistieren in Silber-Zinn-Legierungen mit 12,0 Atomprozent Zinngehalt Gitter kubischer dichtester und Gitter hexagonaler dichtester Atomanordnung. Als Gitterkonstanten der kubischen Phase führen sie an $a = 4,125 \text{ \AA}$ und als Gitterkonstanten der hexagonalen Phase $a = 2,925 \text{ \AA}$, $c = 4,774 \text{ \AA}$ und $k = 1,634$. Auf Grund dieser Gitterkonstanten berechnen sich die Abstandsänderungen nach Formel (5) bzw. (6) zu

$$\delta d/d_k = 0,2\% \quad \text{bzw.} \quad 0,3\%$$

für nächste Nachbaratome innerhalb bzw. ausserhalb der Äquatorialebene. Es übersteigen also die Abstandsänderungen nicht 0,3 %.

Gold-Zinn-Legierungen.

71. Nach Sten Stenbeck und A. Westgren²⁾ wird in Gold-Zinn-Legierungen die Phase kubischer dichtester Atomanordnung abgelöst von einer Phase hexagonaler dichtester Atomanordnung, wobei das Übergangsgebiet zwischen etwa 7,5 und 12 Atomprozent Zinn liegen soll. Aus dem Übergangsgebiet haben Stenbeck und Westgren eine 8 Atomprozent Zinn enthaltende Legierung untersucht, für deren hexagonales Gitter sie folgende Gitterkonstanten angeben: $a = 2,896 \text{ \AA}$, $c = 4,776 \text{ \AA}$ und $k = 1,649$. Unter Benutzung dieser Gitterkonstanten berechnen sich die Abstandsänderungen nach Formel (5) bzw. (6) zu

$$\delta d/d_k = -0,1\% \quad \text{bzw.} \quad +0,6\%$$

für nächste Nachbaratome innerhalb bzw. ausserhalb der Äquatorialebene. Es übersteigen also die Abstandsänderungen nicht 0,6 %.

2. November 1931.

1) Z. physikal. Ch. B. 14. 1931. 88.

2) Z. physikal. Ch. B. 14. 1931. 93 bis 95.

Anhang.

72. Alphabetisches Verzeichnis der herangezogenen Elemente und Legierungen:

System	Seite	System	Seite	System	Seite
Ag-Al	55	Co	14	Mn-Cu-Al	42
Ag-Cd	27	Co-Fe	33, 48	Mn-Fe	41
Ag-Sb	58, 70	Co-Ni	51	Ni-Al	31
Ag-Sn	71	Cu-Al-Mn	42	Ni-Co	51
Ag-Zn	24	Cu-Mn-Al	42	Ni-Fe	35
Al-Ag	55	Cu-Sb	52	Pb-Bi	62
Al-Cu-Mn	42	Cu-Zn	19	Sb-Ag	58, 70
Al-Mn-Cu	42	Fe	11	Sb-Cu	52
Al-Ni	31	Fe-Co	33, 48	Sn-Ag	71
Au-Hg	60	Fe-Mn	41	Sn-Au	71
Au-Sn	71	Fe-Ni	35	Stahle	44
Bi-Pb	62	Hg-Au	60	Tl	13
Cd-Ag	27	Mn-Al-Cu	42	Zn-Ag	24
Ce	13			Zn-Cu	19
