

Uebersaus interessant ist ferner die Untersuchung im Gebiet des Dreieckes Gehlenit-Großular-Molekül-Natron-sarkolith-Molekül. Hier ist vor allen Dingen ein Teil des umfangreichen Mischungsfeldes der natürlichen Melilithe gelegen, welche aber nicht nur für die Petrologie von Wichtigkeit sind, sondern auch in erheblichem Umfang bei den Kristallisationen in basischen Kalk-Tonerde-Silikatschlacken beteiligt sind, wie sie z. B. in technischen Frisch- und Hochofenschlacken vorkommen. Auch hier ist eine eigentümliche Polymorphiebeziehung bemerkenswert, wie sie z. B. bei dem Molekül  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  in dem Auftreten als Großulargranat und als Kalk-sarkolith uns begegnet. Zwischen Gehlenit und den Mischkristallen des Kalksarkolithes mit 10% Natron-sarkolith besteht völlige Mischbarkeit. Die Verhältnisse sind freilich recht kompliziert, aber es ergibt sich dennoch mit großer Deutlichkeit, daß in dem Inneren des darstellenden Tetraeders unseres quaternären Systemes doch auch die Melilithe einen besonderen Kristallisationsraum haben.

Im großen und ganzen ist bei einer künftigen eingehenderen Untersuchung des quaternären Systemes  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  nicht zu erwarten, daß sich komplexe Verbindungen des quaternären Typus neu ergeben werden; es ist eher nur eine eingehendere Kenntnis der soeben besprochenen Kristallisationsräume für die verschiedenen Feldspäte und Feldspatvertreter erwünscht, wie sie insbesondere bei der Theorie der magmatischen Differentiationsvorgänge in der Erdkruste wertvoll sein müßte. Aber auch die praktische Bedeutung solcher Untersuchungen wäre nicht zu unterschätzen; so wissen wir zwar durch eingehende Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der tonerdehaltigen Natron-Kalk-Silikatgläser schon in einigen bemerkenswerten Einzelheiten Bescheid, z. B. über die Aenderung der Viskosität der Natron-Kalkgläser durch systematisch gesteigerte Zusätze von Tonerde.<sup>10)</sup> Es fehlt aber noch eine eingehendere Bearbeitung der dabei geltenden phasentheoretischen Gesichtspunkte von der Art, wie die Arbeit von Morey und Bowen dies für die Natron-Kalkgläser erschloß. Manche Erscheinungen der Glashafen-Korrosion ließen sich z. B. daraus erklären und müßten von großer Bedeutung werden für die Praxis der Glasschmelzkunst. Andererseits müßte die Erforschung der Erscheinungen in einem solchen typischen Fall der keramischen Technik eine starke Anregung für die bisher nur empirisch verfahrenende Herstellung von hochfeuerfesten und chemisch widerstandsfähigen plastischen Massen geben.

## G. Tammann's Lehre über den Bau von Mischkristallen.

Von Dr. E. Kordes

(Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem).

Im Jahre 1919 veröffentlichte G. Tammann zum Gedächtnis der Entdeckung des Isomorphismus vor 100 Jahren durch Mitscherlich eine Zusammenfassung seiner bisherigen Forschungen auf dem Gebiete der Mischkristalle.\*) In dieser Arbeit berücksichtigte er besonders die chemischen und galvanischen Eigenschaften derselben und baute auf den

<sup>10)</sup> Nach den Untersuchungen von S. English, Journ. Soc. Glass Technol., Bd. 7, Jg. 1923, S. 25—45; Bd. 9, Jg. 1925, S. 83—98.

\*) G. Tammann, „Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallen und ihre Atomverteilung“, Verlag Leopold Voß, Leipzig 1919, als Sonderdruck eines Heftes der Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 107. Siehe auch: W. Fraenkel: Die neueren Forschungen G. Tammann's über Mischkristalle. (Die Naturwissenschaften, Jg. 1920, S. 161.)

beobachteten Erscheinungen seine Lehre über die Atomverteilung in Mischkristallen auf. Diese Lehre ist seitdem von den verschiedensten Forschern auf das Eifrigste erörtert worden und hat zu den mannigfaltigsten experimentellen Untersuchungen zum Zwecke der kritischen Nachprüfung Veranlassung gegeben. Hierbei wurde unsere Kenntnis über das chemische Verhalten von Mischkristallen bedeutend erweitert, wobei G. Tammann's Beobachtungen über die „Resistenzgrenzen“ eine vielfache Bestätigung fanden. Da diese chemischen Resistenzgrenzen für die technische Anwendung verschiedener Materialien von außerordentlich großer Bedeutung sind, sollen auch an dieser Stelle in aller Kürze die Grundgedanken von Tammann's Lehre über den Bau von Mischkristallen und der hieraus sich ableitenden chemischen Eigenschaften derselben wiedergegeben werden.

Besteht zwischen zwei Komponenten A und B vollständiger Isomorphismus, was der Fall ist, wenn die Kristalle von A beliebige Mengen von B, und ebenso umgekehrt, enthalten können, so ändern sich die verschiedensten physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle in Abhängigkeit vom Gehalt an A bzw. B auf kontinuierlich verlaufenden Kurven. Als Beispiele seien genannt die Temperaturen des Beginnes und des Endes der Kristallisation, die Dichte, die elektrische Leitfähigkeit von Metallen, die Lichtbrechung u. a. m. Ueber die Wirkungen chemischer Einflüsse auf Mischkristalleihen war aber sehr wenig bekannt, obwohl in der Technik schon seit langer Zeit angewandte Tatsachen darauf hinwiesen, daß hier gänzlich abweichende Verhältnisse vorliegen könnten. So beruht die bekannte Goldsilberscheidung durch die Quart auf der alten Erfahrung, daß einer Gold-Silber-Legierung das Silber quantitativ durch Salpetersäure entzogen werden kann, wenn die Legierung aus  $\frac{3}{4}$  Ag und  $\frac{1}{4}$  Gold besteht.

Tammann ging bei seinen Untersuchungen von der Annahme aus, daß bei Einwirkungen chemischer Art es einen prinzipiellen Unterschied geben müsse, je nach dem, ob die Atomanordnung im chemisch angegriffenen Körper regellos oder geordnet wäre. Einer regellosen Atomverteilung entsprechen sehr wahrscheinlich die Gläser. Behandelt man ein Glas, das aus zwei Bestandteilen besteht, mit einem Lösungsmittel, in welchem sich nur die eine Komponente des Glases löst, so wird man feststellen, daß diese nicht vollständig herausgelöst wird. Der Rückstand wird von der löslichen Komponente relativ umsomehr enthalten, je geringer die Konzentration des löslichen Bestandteiles im Glase war. Macht man bestimmte Annahmen über die Schutzwirkung, die von den Molekülen des unlöslichen Bestandteiles auf die löslichen ausgeübt wird, so kann man mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung die Menge der im Rückstand bleibenden löslichen Komponente berechnen. Tammann wählte für seine Versuche Gläser aus Borsäure und Kieselsäure, aus denen er die Borsäure durch Wasser oder methylalkoholische Salzsäure herauslöste. Er findet eine Abhängigkeit der nicht gelösten Borsäuremenge von der Konzentration, die sich wenigstens teilweise einer berechneten Kurve anschmiegt, deren Berechnung die Annahme zu Grunde lag, daß ein Borsäure-Molekül dann vor der Einwirkung des lösenden Agens geschützt wird, wenn es von 4 oder 5 Kiesel-

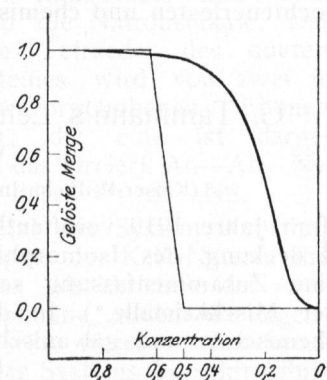


Bild 1.  
Abhängigkeit der gelösten Menge von der Konzentration. Gebogene Kurve A, und eckige Kurve B.

säure-Molekülen umgeben ist. Wie in Bild 1 (Kurve A) zu erkennen ist, verändert sich mithin die Löslichkeit in Systemen aus 2 Komponenten, wenn die beiden Bestandteile regellos verteilt sind, kontinuierlich mit der Konzentration.

Ganz anders verhalten sich dagegen die Mischkristalle. Bei den Silber-Gold-Mischkristallen treten bei der Löslichkeitskurve drei verschiedene Gebiete auf. Von reinem Silber ausgehend, wird bis zu einem bestimmten Goldgehalt durch Salpetersäure praktisch alles Silber herausgelöst. An der Goldseite dagegen ist bis zu einem bestimmten Betrag an Silber aus den Mischkristallen überhaupt kein Silber zu lösen. Dazwischen erstreckt sich ein Konzentrationsgebiet, wo die herauszulösende Silbermenge in Abhängigkeit von der Zusammensetzung eine starke Veränderung von Null bis zur völligen Entfernung zeigt. Tammann spricht in solchen Fällen von zwei Resistenzgrenzen und stellt der kontinuierlichen Löslichkeitskurve, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, wie man sie bei regelloser Verteilung findet, eine gebrochene, aus drei Stücken bestehende Kurve bei den Mischkristallen gegenüber. (Bild 1, Kurve B.)

Tammann unterscheidet zwei Arten von Einwirkungen. Die eine Art ist die, daß ein Stoff in den Mischkristall hineindiffundieren kann. Dies ist z. B. der Fall bei den Silber-Palladium-Legierungen. Palladium vermag bekanntlich Wasserstoff in beträchtlichen Mengen zu lösen, Silber dagegen nimmt ihn nicht auf. Es zeigt sich, daß bis zu einem Gehalt von 50 M% Silber auch die Mischkristalle noch Wasserstoff zu lösen vermögen, während bei einer höheren Silberkonzentration das Lösungsvermögen fast Null wird. Tammann nimmt an, daß der Wasserstoff in diese Legierung nur dann eindringen kann, wenn ihm von außen nach innen führende Bahnen zur Verfügung stehen, die ausschließlich von Palladium-Atomen besetzt sind. Er spricht hierbei von Fäden der absorbierenden Komponente. Sobald ein Silberatom von dem eindringenden Wasserstoff angetroffen wird, wirkt das Silberatom wie eine Unterbrechung des Palladiumfadens, und der Wasserstoff vermag nicht weiter hinduzudiffundieren. Nun findet Tammann, daß bei den Pd-Ag-Mischkristallen, die ein flächenzentriertes Gitter besitzen, solche Fäden im Falle einer „normalen“ Verteilung der Atome nur bei  $\frac{1}{8}$  Mol also 50 M% Ag auftreten können. Als „normale“ bezeichnet er diejenige Verteilung der Atome im Mischkristall, bei welcher unter Aufrechterhaltung der vom Kristallgitter verlangten Symmetrie möglichste Gleichmäßigkeit erzielt wird.

Bei der Lösung von Ag aus Ag-Au-Mischkristallen durch Salpetersäure liegt eine zweite Art von Einwirkung vor; hier wird der Mischkristall von der Oberfläche schichtweise abgebaut. Bei diesen Mischkristallen, die auch ein flächenzentriertes Gitter haben, wurde hierbei ebenfalls eine  $\frac{1}{8}$ -Grenze gefunden. Demnach beansprucht die Salpetersäure bei dieser Reaktion gleichfalls einfache „Fäden“. Die  $\frac{1}{8}$ -Grenze ist jedoch keineswegs die bei Mischkristallen einzig mögliche. Es gibt Reagenzien, die andere Atomanordnungen brauchen, um einwirken zu können, je nach der Wertigkeit der ersteren. Bei der Einwirkung schwefelhaltiger Stoffe z. B. auf Ag-Au-Mischkristalle, wobei nur das Silber reagieren kann, wurde für die Schwärzung eine Resistenzgrenze schon bei geringerem Goldgehalt, etwa  $\frac{2}{8}$  M% Au, ermittelt. Tammann fand bei den verschiedensten chemischen Einwirkungen auf binäre Mischkristalle immer wieder, daß die Resistenzgrenzen genau oder sehr nahe bei einem Mischungsverhältnis der Atome von ganzen Vielfachen von  $\frac{1}{8}$  M lagen. Bei regulären Kristallen, wie es die untersuchten waren, ist gerade bei  $\frac{n}{8}$  Molen eine besonders einfache „normale“ Verteilung möglich. (Bilder 2—7.)

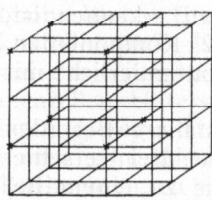


Bild 2.  $\frac{1}{8}$  Mol

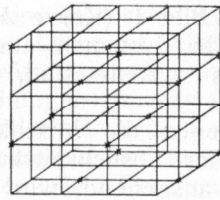


Bild 3.  $\frac{2}{8}$  Mol

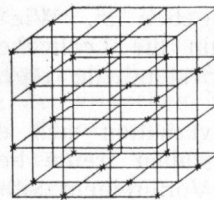


Bild 4.  $\frac{3}{8}$  Mol

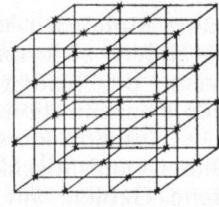


Bild 5.  $\frac{4}{8}$  Mol

Endgültige Gleichgewichtsanzordnung zweier Atomarten in abgekühlten Mischkristallen; möglichst gleichmäßig und mit der Symmetrie des betreffenden Gitters übereinstimmend.

Einen großen Einfluß auf die Genauigkeit der Resistenzgrenzen hat natürlich die Vorbehandlung der Mischkristalle. Nur wirklich homogene Kristalle können scharfe Resistenzgrenzen geben. Daher versagen hierbei die direkt aus Schmelzen oder Lösungen, besonders auch die bei der Elektrolyse gewonnenen Mischkristalle. Diese müssen durch längeres Erhitzen oberhalb der Temperatur des Beginnes eines merklichen Platzwechsels der Atome zuvor homogenisiert werden. Ebenso ist jede Kaltbearbeitung der Mischkristalle von großem Einfluß auf die Resistenzgrenzen.

Bild 6.  $\frac{4}{8}$  Mol  
Atomanordnung  
möglichst  
gleichmäßig, aber  
nicht mit der  
Symmetrie ver-  
träglich.

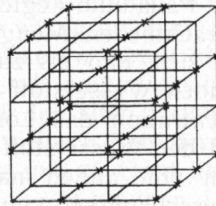


Bild 6.

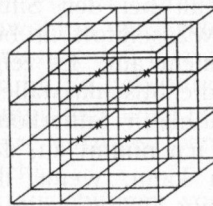


Bild 7.

Bild 7.  $\frac{1}{8}$  Mol  
Atomanordnung  
mit der  
Symmetrie über-  
einstimmend,  
aber nicht mög-  
lichst gleichmäßig.

Sehr wichtig ist die Feststellung, daß, wie vorauszusehen war, bei genügend hohen Temperaturen bei der chemischen Einwirkung keine Resistenzgrenzen gefunden werden. Sauerstoff wirkt auf alle Cu-Au-Mischkristalle, außer auf reines Gold, ein und zwar schon bei relativ niedrigen Temperaturen. Während bei  $123^\circ$  die oxydierende Wirkung erst nach 6 Tagen erkennbar wurde, zeigten bei  $186^\circ$  alle Legierungen von Au mit Cu schon nach 2 Tagen Anlauffarben. Bei so hohen Temperaturen kann in diesem Fall nach Tammann keine Schutzwirkung mehr auftreten, da durch die Möglichkeit des Platzwechsels die oxydierten Atome der Oberfläche durch andere aus tieferen Schichten ersetzt werden. Die Existenz chemischer Resistenzgrenzen ließ auch solche der galvanischen Polarisation vermuten, und in der Tat konnte Tammann solche in verschiedenen Fällen nachweisen. Tammann's Untersuchungen über die galvanischen Eigenschaften von Mischkristallen sind von ganz besonderer Bedeutung für die Metallographie.

Die Resistenzgrenzen sind natürlich nicht nur auf metallische Mischkristalle beschränkt. So wird z. B. in der Mischkristallreihe AgCl—NaCl beim Behandeln mit Wasser bis  $\frac{5}{8}$  Mol AgCl alles NaCl gelöst und von  $\frac{6}{8}$  Mol AgCl an praktisch nichts mehr. Da in Salzkristallen das Diffusionsvermögen bedeutend kleiner ist als in Metallen, so ist hier eine völlige Homogenisierung bedeutend schwerer zu erlangen. Man wird daher bei Mischkristallen aus zwei Salzen viel seltener und nur mit viel mehr Zeitaufwand Kristalle erhalten können, die scharfe Resistenzgrenzen geben.

In der oben zitierten, sehr ausführlichen Arbeit von Tammann wird ein jeder, der für die hier nur in aller Kürze geschilderten Tatsachen Interesse hat, eine Fülle von interessanten Beobachtungen und Anregungen finden.