

Zur Theorie der Gleichgewichtsphasendiagramme kondensierter Vielstoffsysteme. III. Systeme mit kongruent schmelzenden chemischen Verbindungen (2. Teil)

M. MALINOVSKÝ

*Institut für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava 1*

Eingegangen am 11. Dezember 1968

Zur Durchführung der topologischen Analyse der Gleichgewichtsphasendiagramme für Systeme mit kongruent schmelzenden Verbindungen und stabilen Diagonalen wurde sowohl die Methode der *charakteristischen Dreiecke* als auch die *direkte Methode* angewandt. Die Möglichkeit, sog. *fiktive Koeffizienten* des charakteristischen Dreiecks zur Bestimmung der Anzahl der Strukturkomponenten zu verwenden, wurde besprochen. Durch Verallgemeinerung wurden Beziehungen erhalten, die zur Bestimmung der Anzahl der Strukturkomponenten der einzelnen Ordnungen, ferner ihrer Summe und der Gesamtzahl der elementaren Kristallisationsräume in Systemen mit beliebiger Anzahl kongruent schmelzender Verbindungen beliebiger Multiplizität dienen.

The topological analysis of equilibrium phase diagrams for systems with congruently melting compounds and stable diagonals has been made using the method of „characteristic triangles“ as well as the „direct method“. The possibility has been shown to apply the so-called fictive coefficients of the characteristic triangle for the determination of the number of structure components. By generalization relations have been established by means of which it is possible to determine the number of structure components for each order, their sum and the total number of elementary crystallization spaces for systems with arbitrary number of congruently melting compounds of arbitrary multiplicity.

Systeme mit einer ternären chemischen Verbindung mit kongruentem Schmelzpunkt

In den vorausgehenden Arbeiten [1, 2] wurden Formeln zur Bestimmung der Anzahl der Strukturkomponenten und der elementaren Kristallisationsräume für Systeme mit einfachem Eutektikum und Systeme mit einer kongruent schmelzenden Verbindung abgeleitet. Appliziert man den beschriebenen Vorgang auf ternäre Systeme mit einer Dreistoffverbindung (Abb. 1), erhält man für die Zahl der Strukturkomponenten der einzelnen Ordnungen die Beziehungen

$$Z_3^1 = 4; Z_3^2 = 6; Z_3^3 = 3.$$

Analog gilt für die Strukturkomponenten eines quaternären Systems des gegebenen Typs (Abb. 2):

$$Z_4^1 = 4; Z_4^2 = 10; Z_4^3 = 9; Z_4^4 = 3.$$

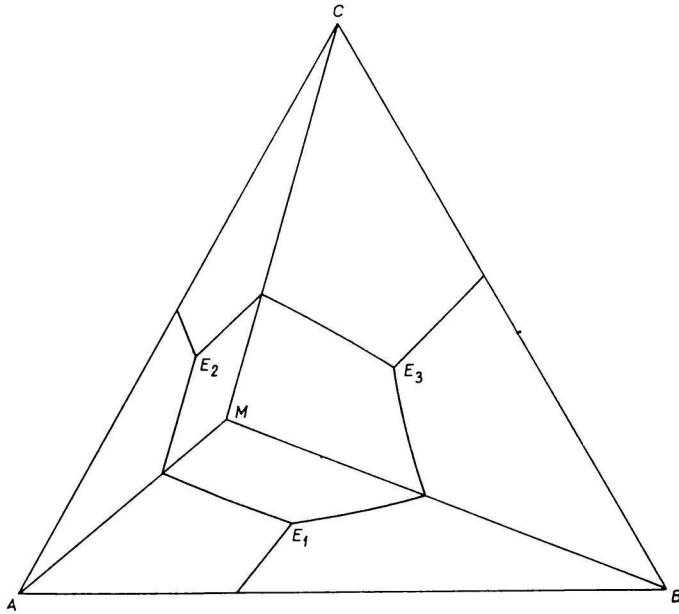


Abb. 1. Konzentrationsdreieck des ternären Systems ABC , mit der chemischen Dreistoffverbindung M , mit stabilen Diagonalen und der Projektion der monovarianten Gleichgewichtslinien.

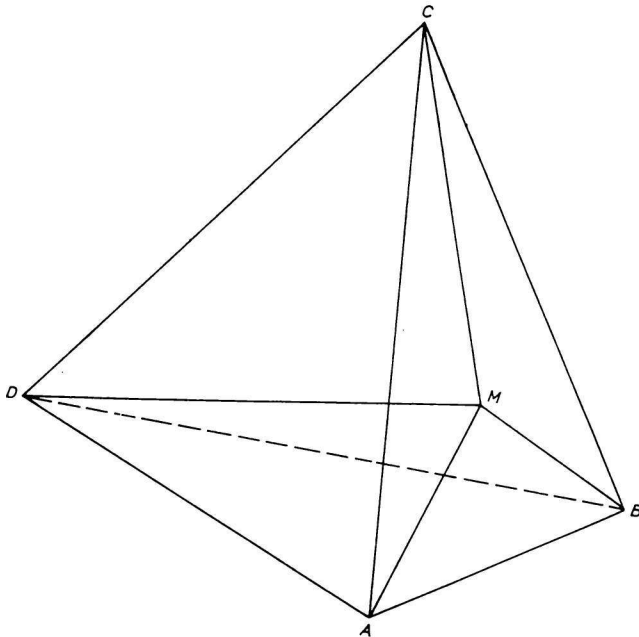


Abb. 2. Konzentrationstetraeder des quaternären Systems $ABCD$, mit der chemischen Dreistoffverbindung M und mit stabilen Teilungsflächen.

Aus den beiden Zahlenkomplexen Z_k^i wird das charakteristische Dreieck zusammengestellt (Tabelle 1).

Tabelle 1

Charakteristisches Dreieck zur Bestimmung der Zahl der Strukturkomponenten in Systemen mit einer kongruent schmelzenden ternären chemischen Verbindung

k	Ordnung der Strukturkomponenten					
	1	2	3	4	5	6
3	4	6	3	—	—	—
4	5	10	9	3	—	—
5	6	15	19	12	3	—
6	7	21	34	31	15	3

Bilden wir die Differenz der Zahlenkoeffizienten K_k^i dieser Tabelle und der entsprechenden Kombinationszahlen C_k^i aus dem Pascalschen Dreieck (für den gleichen k -Wert), erhalten wir ein charakteristisches Dreieck, typisch für Systeme, die eine binäre Verbindung mit kongruentem Schmelzpunkt enthalten. Es gilt daher

$$Z_k^i = C_k^i + C_{k-1}^{i-1} + C_{k-2}^{i-2}, \quad (1)$$

wobei i = Komponentenordnung, bzw. Kombinationsklasse,

k = Zahl der Komponenten im System, bzw. Zahl der Kombinationselemente.

Zur Berechnung der Summe der Strukturkomponenten aller Ordnungen erhalten wir durch Summierung von (1) die Beziehung

$$\sum_1^k Z_k^i = (2^k - 1) + 2^{k-1} + 2^{k-2} = 7 \cdot 2^{k-2} - 1 \quad (2)$$

oder

$$\sum_1^k Z_k^i = 2^{k+1} - 2^{k-2} - 1. \quad (3)$$

Die Formeln (2) und (3) könnten wir auch mit Hilfe der Zahlen erhalten, die die Anzahl der nichtrealen Strukturkomponenten im System ausdrücken. Es handelt sich hier um den gleichen Vorgang, wie er in [2] beschrieben wurde.

Für die Zahl der elementaren Kristallisationsräume gilt die Beziehung

$$E_k = Z_k^k \cdot (k!). \quad (4)$$

Den Wert Z_k^k berechnen wir aus der Beziehung (1), in welcher wir i mit k ersetzen:

$$Z_k^k = C_k^k + C_{k-1}^{k-1} + C_{k-2}^{k-2} = 3. \quad (5)$$

Für die Summe der elementaren Kristallisationsräume erhalten wir also

$$E_k = 3 \cdot (k!). \quad (6)$$

Das ermittelte Resultat ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß ein k -Komponentensystem des gegebenen Typs durch drei stabile Teilungsfiguren in drei k -Komponentensysteme mit einfachem Eutektikum geteilt werden kann.

*Systeme mit einer chemischen Verbindung der r-ten Multiplizität**

Durch Verallgemeinerung unserer obigen Erwägungen für Systeme, die eine kongruent schmelzende chemische Verbindung M mit der Multiplizität r enthalten, erhalten wir

$$Z_k^i = C_k^i + C_{k-1}^{i-1} + \dots + C_{k-(r-1)}^{i-(r-1)} \quad (7)$$

oder

$$Z_k^i = \sum_{n=0}^{r-1} C_{k-n}^{i-n}.$$

Für die Summe aller Strukturkomponenten gilt:

$$\sum_1^k Z_k^i = \sum_{i=1}^k \sum_{n=0}^{r-1} C_{k-n}^{i-n}. \quad (8)$$

Die Anzahl der elementaren Kristallisationsräume ist gleich

$$E_k = Z_k^k \cdot (k!). \quad (9)$$

Den Ausdruck Z_k^k bestimmen wir durch Einsetzen von $i = k$ in die Gleichung (7):

$$Z_k^k = C_k^k + C_{k-1}^{k-1} + \dots + C_{k-(r-1)}^{k-(r-1)} = r \quad (10)$$

oder

$$E_k = r \cdot (k!). \quad (11)$$

Für konkrete Berechnungen muß die Gleichung (8) explizite ausgedrückt werden. Hierzu wird mit Vorteil der „direkte Weg“ [3] angewandt, wobei wir von der Beziehung

$$Z_k^i = C_{k+1}^i - N_k^i \quad (12)$$

ausgehen. Der Sinn der Kombinationszahl C_{k+1}^i ist offensichtlich. Einen Ausdruck für N_k^i finden wir durch folgende Erwägung:

Das einfachste System, das eine Verbindung der r -ten Multiplizität enthält, ist ein r -Komponentensystem. Daher ist die einfachste nichtreale Strukturkomponente eine Komponente der r -ten Ordnung und die Zahl N_k^i ist gleich der Kombinationszahl aus $(k+1-r)$ -Elementen; die Kombinationsklasse ist Null bis $(k-r)$, denn durch Hinzuzählen der einfachsten nichtrealen Kombination fester Phasen kann maximal ein k -Phasen-Gebilde entstehen. Es gilt daher, daß

$$N_k^i = C_{k+1-r}^{i-r}, \quad (13)$$

wobei der i -Wert sich im Intervall $[r; k]$ bewegt.

Dann erhalten wir für die Summe der nichtrealen Strukturkomponenten aus dem Ausdruck (13):

$$\sum_{i=r}^k N_k^i = 2^{k+1-r} - 1. \quad (14)$$

Durch Einsetzen in (12) erhalten wir:

* Als *Multiplizität* einer chemischen Verbindung bezeichnen wir die Anzahl der Grundkomponenten, aus denen diese Verbindung besteht.

$$\sum_1^k Z_k^i = 2^{k+1-r} \cdot (2^r - 1) - 1. \quad (15)$$

Zur Bestimmung von E_k muß Z_k^k bekannt sein; ersetzen wir in der Beziehung (12) — durch Anwendung der Gleichung (13) — i mit k , erhalten wir in Übereinstimmung mit der ermittelten Beziehung (10):

$$Z_k^k = C_{k+1}^k - C_{k+1-r}^{k-r} = r, \quad (16)$$

schließlich also

$$E_k = r \cdot (k!). \quad (17)$$

Systeme mit beliebiger Anzahl binärer chemischer Verbindungen

Akzeptieren wir den Standpunkt, daß die Methode der „charakteristischen Dreiecke“ für jeden Fall dieser Systemart anwendbar ist; dann genügt es die Anzahl der Strukturkomponenten der einzelnen Ordnungen des binären Systems — das der einfachste Repräsentant dieser Systeme ist — zu bestimmen.

Wenn in einem solchen System a chemische Verbindungen vorhanden sind, so gilt:

$$Z_2^1 = 2 + a; \quad Z_2^2 = 1 + a.$$

Aus diesen Angaben kann die Zahlentabelle (Tabelle 2) zusammengestellt werden.

Tabelle 2

Charakteristisches Dreieck zur Bestimmung der Zahl der Strukturkomponenten in Systemen mit einer beliebigen Anzahl binärer chemischen Verbindungen

k	Ordnung der Strukturkomponenten					
	1	2	3	4	5	6
2	$2 + a$	$1 + a$	—	—	—	—
3	$3 + a$	$3 + 2a$	$1 + a$	—	—	—
4	$4 + a$	$6 + 3a$	$4 + 3a$	$1 + a$	—	—
5	$5 + a$	$10 + 4a$	$10 + 6a$	$5 + 4a$	$1 + a$	—
6	$6 + a$	$15 + 5a$	$20 + 10a$	$15 + 10a$	$6 + 5a$	$1 + a$

Aus den Koeffizienten dieses kombinierten charakteristischen Dreiecks können zwei gewöhnliche Dreiecke erhalten werden; das eine aus den einfachen Zahlen, das andere aus den Zahlen, die a enthalten. Das erste ist das gewöhnliche Pascalsche Dreieck, das zweite ist ebenfalls ein Pascal-Dreieck, das um je eine Einheit in horizontaler und vertikaler Richtung verschoben wurde, wobei alle seine Glieder mit der Zahl a multipliziert wurden. Daher erhalten wir:

$$Z_k^i = C_k^i + a \cdot C_{k-1}^{i-1}, \quad (18)$$

$$\sum_1^k Z_k^i = 2^k - 1 + a \cdot 2^{k-1} = (2 + a) \cdot 2^{k-1} - 1. \quad (19)$$

Zur Bestimmung der Anzahl der elementären Kristallisationsräume muß Z_k^k bekannt sein:

$$Z_k^k = C_k^k + a \cdot C_{k-1}^{k-1} = 1 + a; \quad (20)$$

dann ist die Zahl der Kristallisationsräume gleich dem Ausdruck

$$E_k = Z_k^k \cdot (k!) = (1 + a) \cdot (k!). \quad (21)$$

Methode der fiktiven Koeffizienten

Bei Anwendung der Methode der charakteristischen Dreiecke auf Fälle, in welchen es sich um Verbindungen mit einer höheren Multiplizität r handelt, ist es manchmal schwierig alle Koeffizienten des charakteristischen Dreiecks für ein gegebenes k zu bestimmen. Wirksam kann da eine Rechnungsmethode helfen, bei der mit Koeffizientenwerten operiert wird, für welche die Beziehung $k < r$ gilt, d. h., sie drücken die Zahl der real nichtexistierenden Strukturkomponenten des gegebenen Systemtyps aus. Diese Koeffizienten bezeichnen wir als *fiktiv*. Die Anwendung dieser Art der Berechnung soll an einem konkreten Beispiel erläutert werden:

Nehmen wir ein k -Komponentensystem, in dem fünf quaternäre chemische Verbindungen vorkommen (also ihre Multiplizität $r = 4$). Die Zahl der Strukturkomponenten der einzelnen Ordnungen dieses Systemtyps soll bestimmt werden.

Das einfachste real existierende System ist ein 4-Komponentensystem, da gelten muß, daß $\min(k) = r$. Dann ist offensichtlich die Zahl der Strukturkomponenten der ersten Ordnung Z_4^1 gleich $k + 5 = 9$; für die Zahl der Strukturkomponenten der zweiten Ordnung gilt:

$$Z_4^2 = 8 + 7 + 6 + 1 + 4 = 26;$$

für die Zahl der Strukturkomponenten der vierten Ordnung finden wir die Beziehung

$$Z_4^4 = 1 + 5 \cdot 3 = 16.$$

Bleibt noch der Koeffizient Z_4^3 zu bestimmen. Die bekannten Koeffizienten Z_4^1 , Z_4^2 , Z_4^4 werden in das charakteristische Dreieck eingetragen (Tabelle 3) und durch Anwendung der Beziehung

$$K_k^i + K_k^{i-1} = K_{k-1}^{i-1}$$

Tabelle 3

Charakteristisches Dreieck zur Bestimmung der Zahl der Strukturkomponenten in k -Komponentensystemen, die fünf Verbindungen der vierten Multiplizität enthalten. Die fiktiven Koeffizienten, die durch zulässige und durch unzulässige Extrapolation gewonnen wurden, sind in runden, bzw. eckigen Klammern angeführt

k	Ordnung der Strukturkomponenten				
	1	2	3	4	5
2	[7]	[16]	—	—	—
3	(8)	(18)	(16)	—	—
4	9	26	34	16	—
5	10	35	60	40	16

wird die „Extrapolation“ im Bereich $k = 3$ durchgeführt. Da nun bekannt ist, daß die Folge der einzelnen Werte $Z_k^{i=\text{konst.}}$, im Hinblick auf k aufgestellt, eine arithmetische Reihe i -ten Grades bildet, so gilt:

$$Z_3^1 = Z_4^1 - 1 = 8.$$

Weiter gilt, daß $Z_k^k = \text{konst.} = 16$.

Damit haben wir schon zwei fiktive Koeffizienten des gegebenen charakteristischen Dreiecks für $k = 3$. Den letzten bestimmen wir aus der Beziehung

$$Z_3^1 + Z_3^2 = Z_4^2,$$

woraus nach Einsetzen der Werte folgt, daß $Z_3^2 = 18$.

Wir kennen demnach alle fiktiven Koeffizienten (in Tabelle 3 sind die entsprechenden Werte in runden Klammern angeführt) und das gesuchte Z_4^3 kann leicht bestimmt werden:

$$Z_4^3 = Z_3^2 + Z_3^3 = 18 + 16 = 34.$$

Jetzt sind also alle Koeffizienten Z_4^i ($i = 1-4$) bekannt und Z_k^i kann für beliebige Werte von k und i bestimmt werden.

Bei Fortsetzung der Extrapolation um einen weiteren Grad, also bis $k = 2$, finden wir, daß die Relation

$$K_k^i + K_k^{i-1} = K_{k+1}^{i+1}$$

aufgehört hat allgemein gültig zu sein ($K_2^1 + K_2^2 \neq K_3^3$); diese Extrapolation ist daher nicht mehr zulässig (die entsprechenden Koeffizienten in Tabelle 3 sind in eckigen Klammern angeführt).

Systeme mit Verbindungen derselben r -ten Multiplizität

Werden die obigen Erwägungen allgemein auf Systeme erweitert, die a chemische Verbindungen enthalten, wobei die Multiplizität jeder von ihnen gleich r ist, erhalten wir:

$$Z_k^i = C_k^i + a \sum_{n=1}^{r-1} C_{k-n}^{i-n}, \quad (22)$$

$$\sum_1^k Z_k^i = 2^k + a(2^k - 2^{k-(r-1)}) - 1, \quad (23)$$

$$E_k = Z_k^k \cdot (k!) = [1 + (r-1) \cdot a] \cdot (k!). \quad (24)$$

Systeme mit Verbindungen ungleicher Multiplizität

Sind im k -Komponentensystem a_2 binäre, a_3 ternäre, ... a_r Verbindungen der r -ten Multiplizität (r nicht konstant) vorhanden, dann gilt:

$$Z_k^i = C_k^i + \sum_{n=2}^r a_n \cdot C_{k-1}^{i-1} + \sum_{n=3}^r a_n \cdot C_{k-2}^{i-2} + \dots + a_r \cdot C_{k-(r-1)}^{i-(r-1)}, \quad (25)$$

$$\sum_{i=1}^k Z_k^i = 2^k + \sum_2^r a_n \cdot 2^{k-1} + \sum_3^r a_n \cdot 2^{k-2} + \dots + a_r \cdot 2^{k-(r-1)} - 1, \quad (26)$$

$$E_k = (1 + \sum_2^r a_n + \sum_3^r a_n + \dots + a_r) \cdot (k!). \quad (27)$$

Literatur

- 1. Malinovský M., *Chem. Zvesti* **12**, 3 (1958).
- 2. Malinovský M., *Chem. Zvesti* **12**, 83 (1958).
- 3. Malinovský M., *Chem. Zvesti* **17**, 695 (1963).

Übersetzt von T. Guttmanová

Wieder gilt, daß $N_k^2 = \text{konst.} = M_k$. Damit haben wir schon zwei fiktive Koeffizienten des gegebenen charakteristischen Dreiecks K_1, K_2, K_3 . Der letzte Koeffizient K_4 wird durch die Multiplizität ν bestimmt, die im Zusammenhang mit dem gegebenen k verbunden ist. Man kann nun die charakteristische Dreiecksfunktion N_k in k Komponenten zerlegen, die durch die Multiplizitäten $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ charakterisiert sind. Diese Koeffizienten bezeichnen wir als K_1, K_2, K_3, K_4 . Die Art der Berechnung dieser Koeffizienten wird im nächsten Abschnitt erläutert werden.

Nehmen wir ein k -Komponentensystem in dem fünf quartäre chemische Verbindungen enthalten sind, die durch die Koeffizienten K_1, K_2, K_3, K_4 charakterisiert sind. Die Multiplizitäten $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ sind durch die Gleichungen $N_k = K_1 + K_2 + K_3 + K_4$ bestimmt. Die Koeffizienten K_1, K_2, K_3, K_4 sind durch die Gleichungen $N_k = K_1 + K_2 + K_3 + K_4$ bestimmt. Die Koeffizienten K_1, K_2, K_3, K_4 sind durch die Gleichungen $N_k = K_1 + K_2 + K_3 + K_4$ bestimmt.

Die Zahl der Strukturkomponenten der vierten Ordnung N_4 ist durch die Gleichung $N_4 = K_1 + K_2 + K_3 + K_4$ bestimmt.

Wir werden die obigen Erzeugnisse N_k in k -Komponentensysteme erweitern, die n chemische Verbindungen enthalten, wobei die Multiplizität jeder von ihnen gleich ν ist. Die Koeffizienten K_1, K_2, K_3, K_4 sind durch die Gleichungen $N_k = K_1 + K_2 + K_3 + K_4$ bestimmt.

$$N_k = C_k + \nu \sum_{i=1}^k C_i \quad (1)$$

$$N_k = C_k + \nu \sum_{i=1}^k C_i \quad (2)$$

Tabella 1
 $N_k = C_k + \nu \sum_{i=1}^k C_i$

Charakteristisches Dreieck zur Bestimmung der Zahl der Strukturkomponenten in k -Komponentensystemen, die durch die Multiplizitäten $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ charakterisiert sind. Die Koeffizienten K_1, K_2, K_3, K_4 sind durch die Gleichungen $N_k = K_1 + K_2 + K_3 + K_4$ bestimmt.

Ordnung der Strukturkomponenten	N_k
1	$N_1 = C_1 + \nu \sum_{i=1}^1 C_i$
2	$N_2 = C_2 + \nu \sum_{i=1}^2 C_i$
3	$N_3 = C_3 + \nu \sum_{i=1}^3 C_i$
4	$N_4 = C_4 + \nu \sum_{i=1}^4 C_i$