Zur Theorie der Gleichgewichtsphasendiagramme kondensierter Vielstoffsysteme. V. Systeme mit begrenzten festen Lösungen (Allgemeine topologische Analyse)*

M. MALINOVSKÝ

Lehrstuhl für Anorganische Technologie der Slowakischen Technischen Hochschule, 880 37 Bratislava

Eingegangen am 6. November 1973

Gleichgewichtsphasendiagramme mit begrenzten festen Lösungen auf Basis aller ihrer Bestandteile wurden der topologischen Analyse unterworfen. Für die Anzahl der Strukturkomponenten und der elementaren Kristallisationsräume der einzelnen Ordnungen sowie für deren Summe wurden Beziehungen abgeleitet, und zwar sowohl für Systeme des eutektischen Typs als auch für solche, mit beliebiger Anzahl binärer oder ternärer, kongruent schmelzender Verbindungen.

Equilibrium phase diagrams with limited solid solutions on the basis of all their constituents were topologically analyzed. Relations were developed for the number of structure components and elementary crystallization spaces of different orders as well as for their sums both for the systems of the eutectic type and for those containing any number of binary or ternary compounds with congruent melting points.

In den Phasendiagrammen k-komponenter Systeme mit begrenzten festen Lösungen gibt es innere Bereiche, dessen Schmelzen nach vollständigem Einfrieren nicht aus k-festen Phasen bestehen, wie dies bei den vorhergehenden Fällen war [1—4], sondern aus einer veränderlichen Phasenanzahl, die von eins bis inbegriffen k reicht. So repräsentiert z. B. die feste Lösung auf Basis der Komponente A die Einphasenstrukturkomponente, jedoch gleichzeitig auch einen bestimmten elementaren Kristallisationsraum, da die festgewordenen Schmelzen eines bestimmten inneren Raumes aus einer einzigen festen Phase — dieser Lösung — bestehen. Analoge Gesetzmäßigkeiten existieren auch bei Strukturkomponenten, die aus einer größeren Anzahl fester Lösungen bestehen. ([5], S. 349, 629; [6], S. 36, 162; [7], S. 73, 155; [8], S. 165, 505.)

Aus diesem Grunde muß man auch bei den elementaren Kristallisationsräumen ihre Ordnung unterscheiden, d. h. die Anzahl der festen Phasen, die in den festgewordenen Schmelzen vorkommen, deren figurative Punkte sich im gegebenen Kristallisationsraum befinden.

Die Grundbegriffe, mit denen in den weiteren Erwägungen gearbeitet wird, wurden in den Arbeiten [1, 2] ausführlich besprochen.

---

* Plenarvortrag (gekürzt) am II. Tschechoslowakischen Seminar über „Schmelzsysteme“, Bratislava, April 11—12, 1973.

Systeme mit Eutektikum

Das einfachste System dieses Typs ist das binäre System A—B (Abb. 1), mit zwei Strukturkomponenten der ersten Ordnung (d. h. mit den begrenzten festen Lösungen α und β) und einer Komponente der zweiten Ordnung (d. h. dem binären Eutektikum $\alpha + \beta$).

Im ternären System A—B—C mit begrenzten festen Lösungen auf Basis aller Komponenten (Abb. 2) kommen drei Strukturkomponenten der ersten, drei der zweiten und eine der dritten Ordnung vor.

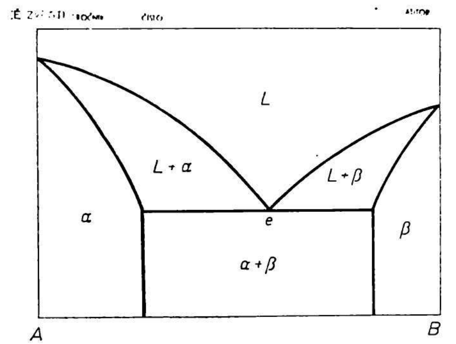

Abb. 1. Phasendiagramm des binären Systems A—B mit Eutektikum und mit begrenzten festen Lösungen auf Basis beider seiner Komponenten.

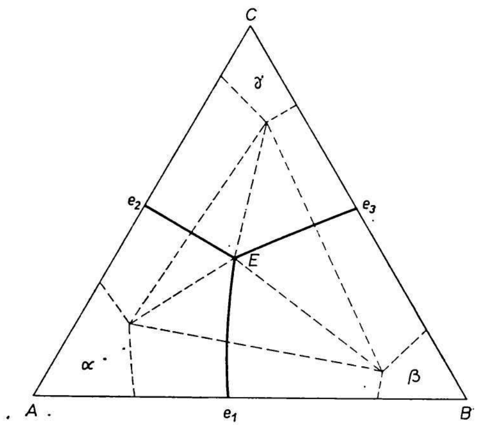

Abb. 2. Konzentrationsdreieck des ternären Systems A—B—C mit Eutektikum und mit begrenzten festen Lösungen auf Basis aller drei Komponenten.

Der Beweis ist leicht zu erbringen, wonach für die Anzahl der Strukturkomponenten der einzelnen Ordnungen und für deren Summe dieselben Beziehungen gültig sind, wie für Systeme mit einfachem Eutektikum (siehe [1]).

$$Z_k^i = C_k^i, \tag{1}$$

$$\sum_1^k Z_k^i = 2^k - 1. \tag{2}$$

In einer ganzen Reihe früherer Fälle [2, 3] galt für die Bestimmung der Gesamtzahl der elementaren Kristallisationsräume die Gleichung

$$E_k = Z_k^k \cdot (k!). \tag{3}$$

Bei Systemen mit begrenzten festen Lösungen gilt diese Beziehung nur für elementare Kristallisationsräume der k-ten Ordnung. Für die elementaren Räume anderer Ordnungen gelten für den gegebenen Fall die Beziehungen:

$$E_k^i = Z_k^i \cdot (i!) = C_k^i \cdot (i!). \tag{4}$$

Tabelle 1

Zahlenwerte für die Bestimmung der Anzahl der elementaren Kristallisationsräume der einzelnen Ordnungen bei Systemen des eutektischen Typs mit begrenzten festen Lösungen auf Basis aller Komponenten

k	Ordnung des elementaren Kristallisationsraumes					
	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$	$i = 6$
2	$2 \cdot (1!)$	$1 \cdot (2!)$	—	—	—	—
3	$3 \cdot (1!)$	$3 \cdot (2!)$	$1 \cdot (3!)$	—	—	—
4	$4 \cdot (1!)$	$6 \cdot (2!)$	$4 \cdot (3!)$	$1 \cdot (4!)$	—	—
5	$5 \cdot (1!)$	$10 \cdot (2!)$	$10 \cdot (3!)$	$5 \cdot (4!)$	$1 \cdot (5!)$	—
6	$6 \cdot (1!)$	$15 \cdot (2!)$	$20 \cdot (3!)$	$15 \cdot (4!)$	$6 \cdot (5!)$	$1 \cdot (6!)$

Für die Gesamtzahl der elementaren Kristallisationsräume aller Ordnungen ergeben sich die Beziehungen

$$\sum_1^k E_k^i = \sum_{i=1}^k Z_k^i \cdot (i!) = \sum_1^k V_k^i, \tag{5}$$

wobei V_k^i die Variation der i-ten Klasse von k-Elementen bedeutet.

Aus den Zahlen, die die Summe der elementaren Kristallisationsräume der einzelnen Ordnungen angeben, kann — was Ordnung und Komponentenanzahl des Systems anlangt — eine interessante Tabelle (Tabelle 1) zusammengestellt werden. Im Gegensatz zu den charakteristischen Dreiecken, gilt im gegebenen Fall für die Koeffizienten dieser Tabelle die folgende Beziehung nicht:

$$K_k^i = K_{k-1}^i + K_{k-1}^{i-1}. \tag{6}$$

Systeme mit kongruent schmelzenden, binären Verbindungen

Der einfachste Vertreter der Systeme dieses Typs ist das binäre System A—B (Abb. 3), in dem drei Strukturkomponenten der ersten und zwei der zweiten Ordnung vorkommen, sowie insgesamt sieben elementare Kristallisationsräume. Im ternären System dieses Typs sind vier Strukturkomponenten der ersten, fünf der zweiten und zwei der dritten Ordnung vorhanden; die Zahl der elementaren Kristallisationsräume beträgt sechsundzwanzig.

Aus der Zahl der einzelnen Strukturkomponenten kann mit Rücksicht auf ihre Ordnung und Zahl der Komponenten des Systems ein charakteristisches Dreieck zusammengestellt werden, das mit dem Dreieck bei Systemen mit einer stabilen binären Verbindung [2] identisch ist; es gilt daher:

$$Z_k^i = C_k^i + C_{k-1}^{i-1}, \tag{7}$$

$$\sum_1^k Z_k^i = 3 \cdot 2^{k-1} - 1. \tag{8}$$

Für die Zahl der elementaren Kristallisationsräume der einzelnen Ordnungen und für dessen Summe gelten die Beziehungen:

$$E_k^i = (C_k^i + C_{k-1}^{i-1})\,(i!), \tag{9}$$

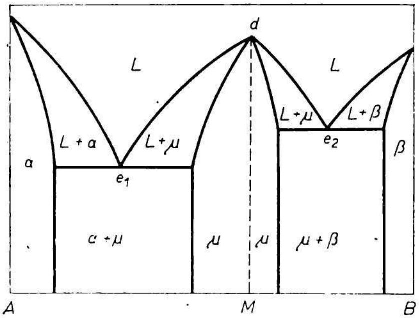

Abb. 3. Das binäre System A—B mit der kongruent schmelzenden chemischen Verbindung M und mit begrenzten festen Lösungen auf Basis aller drei Bestandteile.

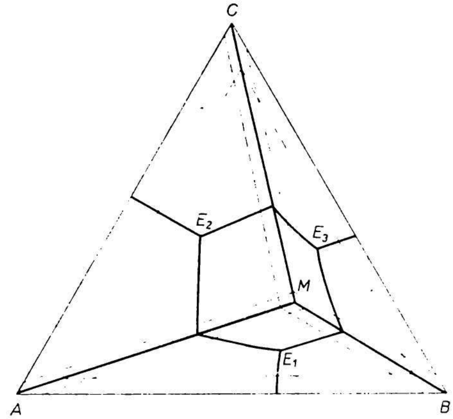

Abb. 4. Konzentrationsdreieck des ternären Systems A—B—C mit einer kongruent schmelzenden ternären Verbindung und mit begrenzten festen Lösungen auf Basis aller vier Bestandteile.

$$\sum_{1}^{k} E_k^i = \sum_{i=1}^{k} (C_k^i + C_{k-1}^{i-1})\,(i!)\,. \tag{10}$$

Diese Erwägung kann für den Fall, daß im System a binäre, kongruent schmelzende Verbindungen vorhanden sind, leicht verallgemeinert werden; für diesen Fall gelten die Beziehungen:

$$Z_k^i = C_k^i + a\,C_{k-1}^{i-1}\,, \tag{11}$$

$$\sum_{1}^{k} Z_k^i = (2 + a)\,2^{k-1} - 1\,, \tag{12}$$

$$E_k^i = (C_k^i + a\,C_{k-1}^{i-1})\,(i!)\,, \tag{13}$$

$$\sum_{1}^{k} E_k^i = \sum_{i=1}^{k} (C_k^i + a\,C_{k-1}^{i-1})\,(i!)\,. \tag{14}$$

Systeme mit ternären, kongruent schmelzenden Verbindungen

Das einfachste System dieses Typs ist das ternäre System A—B—C (Abb. 4) mit vier Strukturkomponenten der ersten, sechs der zweiten und drei der dritten Ordnung. Offensichtlich gelten im allgemeinen die Beziehungen:

$$Z_k^i = C_k^i + C_{k-1}^{i-1} + C_{k-2}^{i-2}\,, \tag{15}$$

$$\sum_{1}^{k} Z_k^i = 2^k + 2^{k-1} + 2^{k-2} - 1\,. \tag{16}$$

Analog wurden für die elementaren Kristallisationsräume die Beziehungen ermittelt (s. Tabelle 2):

Tabelle 2

Zahlenwerte für die Bestimmung der Anzahl der elementaren Kristallisationsräume der einzelnen Ordnungen bei Systemen des eutektischen Typs mit einer ternären Verbindung und mit begrenzten festen Lösungen auf Basis aller Bestandteile

k	Ordnung des elementaren Kristallisationsraumes					
	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$	$i = 6$
3	$4 \cdot (1!)$	$6 \cdot (2!)$	$3 \cdot (3!)$	—	—	—
4	$5 \cdot (1!)$	$10 \cdot (2!)$	$9 \cdot (3!)$	$3 \cdot (4!)$	—	—
5	$6 \cdot (1!)$	$15 \cdot (2!)$	$19 \cdot (3!)$	$12 \cdot (4!)$	$3 \cdot (5!)$	—
6	$7 \cdot (1!)$	$21 \cdot (2!)$	$34 \cdot (3!)$	$31 \cdot (4!)$	$15 \cdot (5!)$	$3 \cdot (6!)$

$$E_k^i = Z_k^i \cdot (i!) = (C_k^i + C_{k-1}^{i-1} + C_{k-2}^{i-2})\,(i!), \tag{17}$$

$$\sum_1^k E_k^i = \sum_{i=1}^k (C_k^i + C_{k-1}^{i-1} + C_{k-2}^{i-2})\,(i!). \tag{18}$$

Verallgemeinerung der Beziehungen (*15*—*18*) für den Fall, daß das System des gegebenen Typs a ternäre Verbindungen mit kongruentem Schmelzpunkt hat, führt zu den Beziehungen:

$$Z_k^i = C_k^i + a \sum_{n=1}^2 C_{k-n}^{i-n}, \tag{19}$$

$$\sum_1^k Z_k^i = 2^k + a(2^k - 2^{k-2}) - 1, \tag{20}$$

$$E_k^i = [C_k^i + a(C_{k-1}^{i-1} + C_{k-2}^{i-2})]\,(i!), \tag{21}$$

$$\sum_1^k E_k^i = \sum_{i=1}^k Z_k^i \cdot (i!). \tag{22}$$

Analoge Beziehungen können auch für andere Systemtypen abgeleitet werden.

Literatur

1. Malinovský, M., *Chem. Zvesti* ***12***, 3 (1958).
2. Malinovský, M., *Chem. Zvesti* ***12***, 83 (1958).
3. Malinovský, M., *Chem. Zvesti* ***23***, 401 (1969).
4. Malinovský, M., *Chem. Zvesti* ***23***, 409 (1969).
5. Anosov, V. J. und Pogodin, S. A., *Osnovnyje načala fiziko-chimičeskogo analiza.* (Grundprinzipien der physikalisch-chemischen Analyse.) Izd. Akademii Nauk SSSR, Moskau 1947.
6. Petrov, D. A., *Trojnyje sistemy.* (Ternäre Systeme.) Izd. Akademii Nauk SSSR, Moskau 1953.
7. Ricci, J. E., *The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium.* Van Nostrand, New York 1951.
8. Vogel, R., *Die heterogenen Gleichgewichte,* 2. Ausgabe. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1959.

Übersetzt von T. Guttmannová