

# ANGEWANDTE CHEMIE

45. Jahrgang, S. 33—56

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 17

9. Januar 1932, Nr. 2

## Zur Chemie der Legierungen.

Von Prof. Dr. A. WESTGREN,

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Stockholm.

Vorgetragen auf Einladung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, der Deutschen Chemischen Gesellschaft, der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin, der Gesellschaft für technische Physik, der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde am 3. November 1931 im Helmholtz-Saal des Harnack-Hauses, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. am 4. November 1931.)

### Die Variabilität der Zusammensetzung von Legierungsphasen.

„Ein Stoff ohne Formeln ist ein unbezähmtes Geschöpf der Natur“ äußerte Prof. Polanyi neuerdings in einem Vortrag in Stockholm\*). Wie treffend diese Bemerkung ist, findet man eben, wenn man sich dem Gebiet der Legierungen zuwendet. Die Chemiker haben hier nicht, wie in anderen Teilen ihrer Wissenschaft, mit Hilfe des Formelwesens einen Überblick über die Untersuchungsgegenstände gewinnen können und beherrschen somit das Tatsachenmaterial nur sehr unvollständig. Das Forschungsfeld der Legierungen kann auch tatsächlich noch im großen ganzen als eine Wildnis der anorganischen Chemie betrachtet werden.

Die meisten der metallischen Stoffe haben ausgedehnte Homogenitätsgebiete. Freilich kommen in den Legierungssystemen, wenn auch verhältnismäßig spärlich, Phasen vor, die nur bei einer ganz bestimmten Zusammensetzung homogen zu sein scheinen. Sie sind von Tamman als singuläre Kristallarten bezeichnet worden<sup>1)</sup>). Es kann aber in Frage gestellt werden, ob sie in der Tat von den Phasen mit breiten Homogenitätsgebieten grundsätzlich verschieden sind. Viele von diesen sogenannten singulären Kristallarten sind während der letzten Jahre röntgenographisch untersucht worden, und es hat sich dabei in den meisten Fällen herausgestellt, daß sie tatsächlich nicht ausschließlich bei einer ganz bestimmten Zusammensetzung, sondern innerhalb gewisser, wenn auch enger, Konzentrationsintervalle homogen sind. Das ist der Fall mit CuAl<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>Mg, CuMg<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>Sn, um nur einige wenige Phasen dieser Art zu erwähnen. In ihren Pulverphotogrammen verändern die Interferenzen ihre Lage, wenn das Homogenitätsgebiet überschritten wird, und aus der Größe dieser Verschiebung der Linien läßt sich die Breite des Homogenitätsintervalls schätzen. In vielen Fällen hat es sich als sehr eng herausgestellt; bei den oben erwähnten Phasen beträgt es z. B. weniger als ein Atomprozent.

Daß die Komponenten in Kristallarten dieser Art sich zu einem gewissen, wenn auch geringen Grade austauschen können, ist im allgemeinen den Forschern entgangen, die bei der Untersuchung derselben sich der älteren metallographischen Verfahren bedient haben. Auch auf röntgenographischem Wege konnte diese Austauschbarkeit der Atomarten in diesen Fällen tatsächlich erst dann nachgewiesen werden, als die Pulvermethode zu einer gewissen Verfeinerung gebracht worden war. Die Meßgenauigkeit dieser Methode kann aber selbstverständlich noch weitergetrieben werden, und wir werden sicher künftighin finden, daß mehrere metallische Stoffe, die sich bei den bisherigen Röntgenuntersuchungen als „singulär“ herausgestellt haben, tatsächlich auch Homo-

genitätsgebiete besitzen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß diese Erscheinung überhaupt den Substanzen dieser Gruppe gemeinsam ist, d. h. daß innerhalb derselben eine Zusammensetzung der Stoffe nach konstanten Proportionen nur einen idealen Grenzfall darstellt.

Es muß ausdrücklich betont werden, daß es sich in diesem Zusammenhange nicht nur um intermetallische Reaktionsprodukte handelt, sondern daß zu der Gruppe der metallischen Stoffe bekanntlich auch andere Substanzen, so mehrere Carbide, Nitride, Sulfide, ja sogar Oxyde, und außerdem noch andere Kombinationen von Metallen und Metalloiden gezählt werden müssen. Spricht man daher den intermetallischen Phasen wegen ihrer variablen Zusammensetzung den Charakter chemischer Verbindungen ab, so muß man auch diese Carbide, Nitride, Sulfide usw. aus dieser Kategorie ausschließen. Es kann dann z. B. das Eisensulfid, FeS, das Proust einst in seinem berühmten Streit mit Berthollet als typisches Beispiel eines Stoffes mit unveränderlicher Zusammensetzung anführte, nicht als eine chemische Verbindung angesehen werden. Wie schon Berzelius fand, enthält der homogene Magnetkies etwas mehr Schwefel als die Formel FeS angibt, und nach dem Befund von G. Lindström<sup>2)</sup>, den neuerdings N. Alsén<sup>3)</sup> röntgenographisch bestätigt hat, ist der Schwefelgehalt dieser Kristallart innerhalb eines Konzentrationsintervalls von mehreren Atomprozenten schwankend.

Nun ist es meiner Meinung nach zwecks Durchführung einer Klassifikation der metallischen Stoffe wohl kaum von Belang, ob einige derselben als chemische Verbindungen betrachtet werden können oder nicht. Unter allen Umständen dürfte nichts dem im Wege stehen, daß sie, wenn ihre Homogenitätsgebiete eng sind und Konzentrationswerte einfacher stöchiometrischer Proportionen einschließen, mit den diesen Werten entsprechenden Formeln bezeichnet werden. Auch wenn wir die Frage offenlassen müssen, ob Schwefeleisen im strengerem Sinne eine chemische Verbindung ist, können wir es doch zweifelsohne FeS nennen, und ebenso scheint es jedenfalls berechtigt, für die oben erwähnten Kombinationen von Kupfer mit Aluminium, Magnesium und Zinn die Bezeichnungen CuAl<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>Mg, CuMg<sub>2</sub> bzw. Cu<sub>3</sub>Sn zu benutzen.

### Die Ermittlung der Formel einer metallischen Phase aus ihrer Atomanordnung.

Ist das Homogenitätsgebiet einer Phase eng, schließt es aber keinen Konzentrationswert einfacher stöchiometrischer Proportionen in sich ein, oder ist das Homogenitätsgebiet ausgedehnt, so ist es schwieriger, für die Phase eine Formel zu finden, die wirklich etwas über das Wesen des Stoffes aussagt. Wie im folgenden durch

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 44, 597 [1931].  
<sup>2)</sup> G. Lindström, Översikt av K. Vetenskapsakad., Förhandl. 32, Nr. 2, S. 25 [1875].

<sup>3)</sup> N. Alsén, Geol. Fören., Förhandl. 47, 19 [1925].

einige Beispiele näher erläutert werden soll, kann aber in vielen derartigen Fällen die Kristallstruktur einen Fingerzeig geben.

Im Gleichgewichtsdiagramm des Kupfer-Zink-Systems liegt bekanntlich, wie Abb. 1 zeigt, das Zustandsfeld des  $\beta$ -Messings etwas seitwärts von 50 Atomprozent; nur bei höherer Temperatur schließt es diese Konzentration in sich ein. Obwohl also eine der Formel CuZn entsprechende homogene Legierung bei gewöhnlicher Temperatur tatsächlich nicht in stabilem Zustande existenzfähig ist, hat man doch dem  $\beta$ -Messing die Bezeichnung CuZn gegeben. Daß dies berechtigt ist, hat sich aus der Röntgenanalyse der Phase ergeben. Die Röntgenogramme zeigen, daß die Atome dieser Kristallart auf die Punkte eines raumzentriert kubischen Gitters verteilt sind. Nun unterscheiden sich freilich Kupfer- und Zinkatome bezüglich ihres Abbeugungsvermögens so wenig, daß wir nicht entscheiden können, ob die beiden Atomarten des  $\beta$ -Messings in bezug aufeinander regelmäßig geordnet sind. Es gibt aber, wie wir im folgenden sehen werden, sehr gute Gründe für die Annahme, daß die Struktur des  $\beta$ -Messings dieselbe ist wie die der Phasen AgZn, AuZn und AgMg. Wir können daraus mit großer

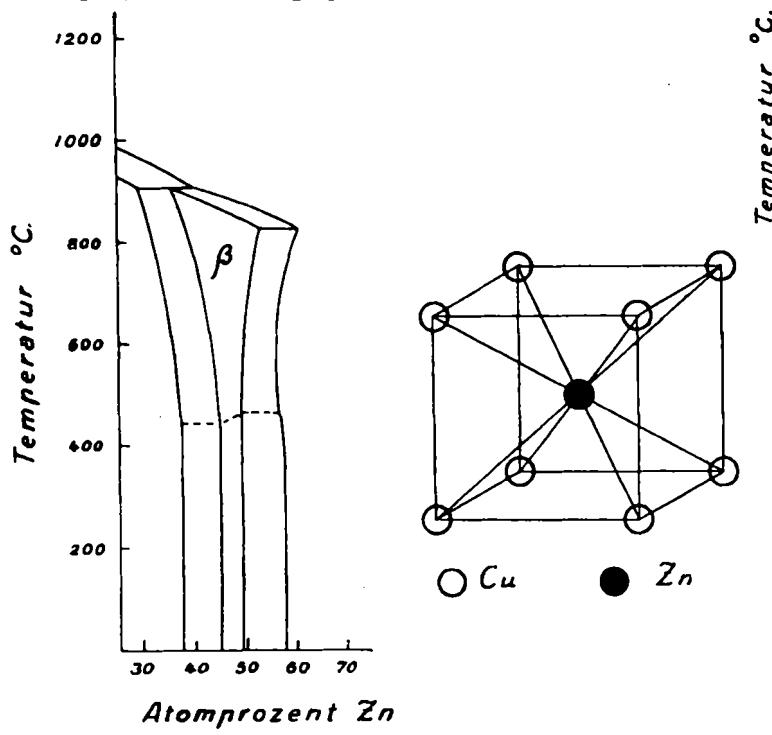


Abb. 1.

Wahrscheinlichkeit schließen, daß die Kupferatome hauptsächlich in einem der beiden einfachen kubischen Gitter orientiert sind, während die Hauptmenge der Zinkatome das zentrierende Gitternetz besetzt (Abb. 1). Die überschüssigen Kupferatome der bei niedriger Temperatur homogenen Phase dürften unter den Zinkatomen in dem letzteren der beiden einfachen kubischen Gitter in statistischer Verteilung eingestreut sein.

Vor einigen Jahren führte G. Phragmén eine mikroskopische und röntgenographische Analyse des Eisen-Silicium-Systems aus<sup>4)</sup>. Daß seine Arbeit sehr genau war, erwies sich neuerdings dadurch, daß J. L. Haughton und M. L. Becker bei erneuter Untersuchung des Systems gegen Phragmén's Ergebnisse fast nichts einzuwenden fanden<sup>5)</sup>. In den Eisen-Silicium-

<sup>4)</sup> G. Phragmén, Journ. Iron and Steel Inst. 116, 397 [1926].

<sup>5)</sup> J. L. Haughton u. M. L. Becker, ebenda 121, 315 [1930].

Legierungen tritt nach Phragmén im Gebiet 68,8 bis 70,7 Atomprozent Si, nach Haughton und Becker im Gebiet 69,2 bis 72,1 Atomprozent Si eine Phase homogen auf, die sowohl mit FeSi wie mit Si, den beiden angrenzenden Kristallarten, Eutektika zu bilden vermag (vgl. Abb. 2). Es ist Phragmén gelungen, von dieser Kristallart Laue-, Dreh- und Pulverphotogramme aufzunehmen, und er hat gefunden, daß sämtliche Röntgendiffraktionsdaten durch eine Struktur wie die in Abb. 2 dargestellte restlos erklärt werden können<sup>6)</sup>. Er meint daher, daß es berechtigt ist, diese Phase als FeSi<sub>2</sub> aufzufassen, worin die Eisenatome zum Teil durch Siliciumatome ersetzt sind. Demgegenüber betonen Haughton und Becker, daß die Liquiduskurve der Legierungen innerhalb des Homogenitätsintervalls ein bestimmtes Maximum hat, und wollen daher nicht zugeben, daß die Kristallart als eine Phase FeSi<sub>2</sub>, die nur bei Überschuß von Silicium stabil sei, aufgefaßt werden kann. Sie halten es

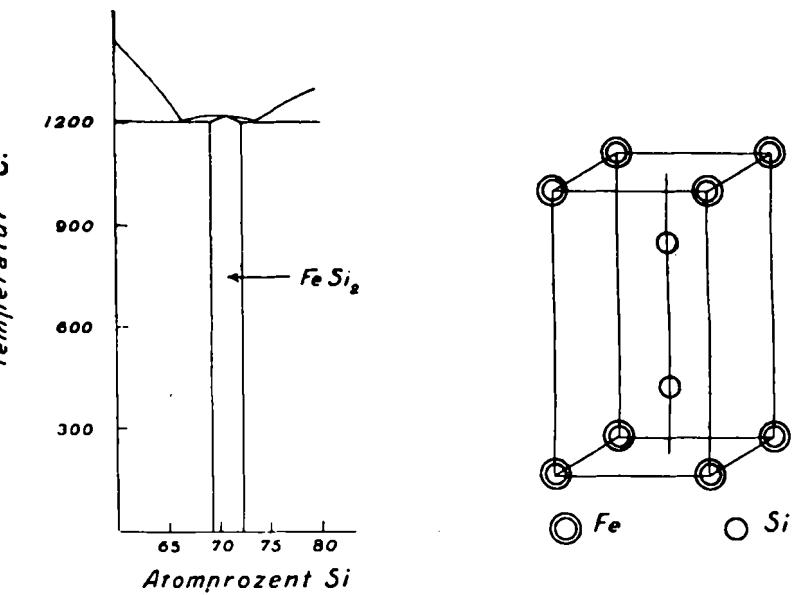


Abb. 2.

für richtiger, die Substanz als die Verbindung Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> zu betrachten, obwohl sie keinen Beweis dafür erbringen, daß das Maximum der Liquiduskurve, das außerordentlich flach ist, wirklich mit der dieser Formel entsprechenden Konzentration übereinstimmt.

Es ist dies ein typisches Beispiel dafür, wie die Meinungen bei der Formelbezeichnung von Legierungsphasen auseinandergehen können. Die Formel von Haughton und Becker hat den Vorzug, daß sie die Zusammensetzung der Phase in homogenem Zustand angibt; eine Schwäche bei ihr ist es allerdings, daß auch andere, verhältnismäßig einfache Formeln, wie z. B. Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>, mit ebenso großem Rechte gewählt werden könnten, da der Homogenitätsbereich mehrere Atomprozente umfaßt und das Maximum der Liquiduskurve wegen seiner Flachheit undefiniert ist. Phragmén's Formel scheint aus dem Gesichtspunkte geeigneter zu sein, daß sie die Eigenart der Phase besser ausdrückt, und ihre Anwendung dürfte ebenso berechtigt sein wie die Bezeichnung CuZn für  $\beta$ -Messing.

In den beiden erörterten Fällen ist das Kristallgitter aus mehreren Gruppen strukturell gleichwertiger Bausteine zusammengesetzt, von denen jede hauptsächlich nur eine Atomart enthält. Diese Anordnung haben wir uns als ganz regelmäßig vorgestellt und aus der Zusammensetzung des derart idealisierten Kristalls eine Formel für die Legierungsphase hergeleitet.

<sup>6)</sup> G. Phragmén, Jernkontorets Annaler 106, 121 [1923].

A. J. Bradley und J. Thewlis sind in derselben Weise verfahren, als sie die Formel des  $\gamma$ -Messings bestimmten<sup>7)</sup>. Diese Phase hat ihr Gegenstück sowohl im Silber-Zink- wie im Gold-Zink-System<sup>8)</sup>. Sie ist kubisch, und ihr Elementarbereich enthält 52 Atome, die in Gruppen von 8, 8, 12 und 24 eingeteilt sind. Nehmen wir an, daß zwei dieser Gruppen, die insgesamt 8 + 12 Atome enthalten, hauptsächlich aus Silber- bzw. Goldatomen und die übrigen hauptsächlich aus Zinkatomen bestehen, so kann die relative Intensität der Interferenzen in den Pulverphotogrammen der Silber-Zink- und der Gold-Zink-Phase erklärt werden. Die Formeln der letzteren würden demgemäß  $\text{Ag}_8\text{Zn}_8$  bzw.  $\text{Au}_8\text{Zn}_8$  sein, und aus ihrer nahen Analogie mit dem  $\gamma$ -Messing könnten Bradley und Thewlis schließen, daß dem letzteren die Formel  $\text{Cu}_8\text{Zn}_8$  zukommt.

In ähnlicher Weise ist es später Bradley gelungen, einen Ausdruck für die dem  $\gamma$ -Messing nahe verwandte  $\gamma$ -Aluminiumbronze zu finden<sup>9)</sup>. Die 52 Atome im Elementarkubus dieser Phase sind in Gruppen von 4, 4, 4, 4, 6, 6, 12 und 12 strukturell gleichwertigen Bausteinen eingeteilt, von denen zwei, die 4 + 12 Atome umfassen, hauptsächlich Aluminium- und die übrigen fast nur Kupferatome enthalten. Die Kristallart hat sich also als  $\text{Cu}_8\text{Al}_4$  erwiesen.

Auch im Kupfer-Cadmium-System kommt eine Phase dieser Art vor, deren Struktur Bradley und Gregory neuerdings festgestellt haben<sup>10)</sup>. Es lag nahe, zu vermuten, daß sie sich als der des  $\gamma$ -Messings ganz analog herausstellen würde, weil der Homogenitätsbereich dieser Kupfer-Cadmium-Phase, in Atomprozent ausgedrückt, fast dieselbe wie der des  $\gamma$ -Messings ist. Bradley und Gregory haben aber gefunden, daß freilich auch in diesem Falle die 52 Atome als aus den Gruppen 8, 8, 12 und 24 strukturell gleichwertiger Bausteine zusammengesetzt betrachtet werden können; von diesen bestehen aber 8 + 8 fast nur aus Kupferatomen, während die übrigen 4 Kupfer- und 8 + 24 Cadmiumatome in statistischer Verteilung enthalten. Sie sind hier auf eine Erscheinung gestoßen, die es in gewissen Fällen unmöglich macht, die chemische Formel einer intermetallischen Phase aus einer idealisierten regelmäßigen Gruppierung der verschiedenen Atomarten im Gitter herzuleiten. In diesem Zusammenhang mag auch die Phase  $\text{Cu}_8\text{Sn}_8$  erwähnt werden, die ebenfalls dem  $\gamma$ -Messing analog ist und  $8 \times 52$ , d. h. 416 Atome im Elementarkubus enthält. Diese Zahl ist ja nicht ein ganzzahliges Vielfaches von 39, und die Formel kann also ebensowenig wie  $\text{Cu}_8\text{Cd}_8$  für die  $\gamma$ -Kupfer-Cadmium-Phase gittergeometrisch begründet werden, sondern hat sich, wie im folgenden beschrieben werden soll, nach einem anderen Prinzip ergeben.

Vor einigen Jahren glaubten mein Mitarbeiter Phragmén und ich, daß eine mehr oder weniger vollständige Regelmäßigkeit in der Gruppierung der verschiedenen Atomsorten in bezug aufeinander als Kennzeichen einer sogenannten intermetallischen Verbindung dienen könnte, und wir schlugen deswegen die Definition vor: In einer idealen intermetallischen Verbindung sind strukturell gleichwertige Atome chemisch iden-

tisch<sup>11)</sup>). Es lag nahe, diese Annahme zu machen, weil es sich bei den unmetallischen Verbindungen, die aus Ionen oder Molekülen aufgebaut sind, immer so verhält, daß strukturell gleichwertige Atome identisch sind. In diesen Substanzen kommen offenbar wegen ihrer verschiedenartigen Ladung oder ihrer Teilnahme am Molekülbau den verschiedenen Atomarten im Gitter ganz besondere Funktionen zu. Molekülstruktur ist indessen eine Seltenheit bei den metallischen Substanzen, und wenngleich sie von Ionen, die von frei beweglichen Elektronen zusammengehalten werden, aufgebaut sein dürften, haben ja diese Ionen alle dasselbe Zeichen und können sich deswegen austauschen, ohne daß die Neutralität des Kristalls verlorenginge. Die Verschiedenheit der Atomarten, die eine metallische Substanz aufbauen, bewirkt in manchen Fällen, daß sie sich in gesetzmäßiger Abwechslung von verhältnismäßig niedriger Periodizität in das Gitter einordnen. Wenn diese Regelmäßigkeit vollständig ist, d. h. wenn die Atome auch nicht im geringsten Grade austauschbar sind, muß das Produkt selbstverständlich eine einfache stöchiometrische Zusammensetzung erhalten. Es ist dann der ideale Fall realisiert, den wir oben erörtert haben. Bei festen nichtmetallischen Verbindungen scheinen die einfachen stöchiometrischen Proportionen immer mit einer derartigen Regelmäßigkeit in der Atomgruppierung verknüpft zu sein, und auch eine Anzahl metallische Substanzen sind nach einfachen Atomproportionen zusammengesetzt, weil die verschiedenen Atomarten im Gitter in gesetzmäßiger Weise in bezug aufeinander geordnet sind. Bei den metallischen Stoffen sind aber einfache Atomproportionen nicht immer mit einer derartigen Regelmäßigkeit des Kristallbaus verbunden. Sie können unter Umständen ihren Grund in einem ganz anderen Umstand haben.

#### Einfache stöchiometrische Zusammensetzung von Legierungsphasen als Folge der Anwesenheit von Valenzelektronen in bestimmter Zahl im Kristallgitter.

Es gibt ja viele Gründe für die Annahme, daß die metallischen Stoffe als aus positiven Ionen und verhältnismäßig frei beweglichen Elektronen aufgebaut sind. Es hat sich herausgestellt, daß gewisse Gittertypen in den Legierungsreihen dann wiederkehren, wenn die Konzentration der freien Elektronen im Gitter spezielle Werte annimmt. Ich werde im folgenden darauf zurückkommen. Da die im Gitter frei beweglichen Elektronen aus den locker gebundenen Elektronen der zusammengetretenen Atome bestehen, d. h. in den meisten Fällen aus den Valenzelektronen derselben, so ist eine Folge davon, daß Kristalle auch dieser Art nach einfachen Atomproportionen zusammengesetzt sein können. Für das Zustandekommen des Gitters ist für Phasen dieser Art die Konzentration der Valenzelektronen das primär Entscheidende. Die Natur und das Mengenverhältnis der Atomrumpfe hat nur einen sekundären Einfluß auf die Kristallstruktur.

In gewissen Fällen können die verschiedenen Arten der letzteren sich in regelmäßiger Weise in bezug aufeinander im Gitter einordnen. Bisweilen kann diese Ordnung nur partiell sein, so daß gewisse Gruppen strukturell gleichwertiger Punkte chemisch identische Atome enthalten, während die übrigen Gruppen aus zufällig verteilten Atomarten verschiedener Art bestehen. Endlich kann es auch vorkommen, daß die Atome ganz regellos, d. h. statistisch, auf die Gitter-

<sup>7)</sup> A. J. Bradley u. J. Thewlis, Proceed. Roy. Soc., London (A) 112, 678 [1926].

<sup>8)</sup> A. Westgren u. G. Phragmén, Philos. Magazine (VI) 50, 31 [1925].

<sup>9)</sup> A. J. Bradley, ebenda (VII) 6, 878 [1928].

<sup>10)</sup> A. J. Bradley u. C. H. Gregory, ebenda (VII) 12, 143 [1931].

<sup>11)</sup> A. Westgren u. G. Phragmén, ebenda (VI) 50, 31 [1925].

punkte gestreut sind. Als Beispiele können die oben erörterten Phasen  $\text{Cu}_3\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Cd}_8$  und  $\text{Cu}_3\text{Sn}_8$  herangezogen werden. In diesen sämtlichen Fällen scheint das Gittergleichgewicht durch das übereinstimmende Verhältnis von 21 Valenzelektronen auf 13 Atome bedingt zu sein. Wie schon erwähnt, hat Bradley gefunden, daß die beiden ersten dieser Phasen bei Zusammensetzungen nach den angegebenen Formeln sehr nahe dem idealen Grenzfall entsprechen, indem die beiden Atomarten im Gitter in bezug aufeinander vollständig regelmäßig gruppiert zu sein scheinen. Bei  $\text{Cu}_3\text{Cd}_8$  ist die Ordnung nur partiell, und wahrscheinlich gilt das auch für  $\text{Cu}_3\text{Sn}_8$ . Es ist aber auch möglich, daß man bei dieser letzteren Kristallart mit einer ganz regellosen Verteilung der Kupfer- und Zinnatome auf die Gitterpunkte zu tun hat.

Von diesem letzterwähnten Typus sind die Phasen  $\text{Ag}_3\text{Al}$ ,  $\text{Au}_3\text{Al}$  und  $\text{Cu}_3\text{Si}$ . Sie haben alle dieselbe Struktur

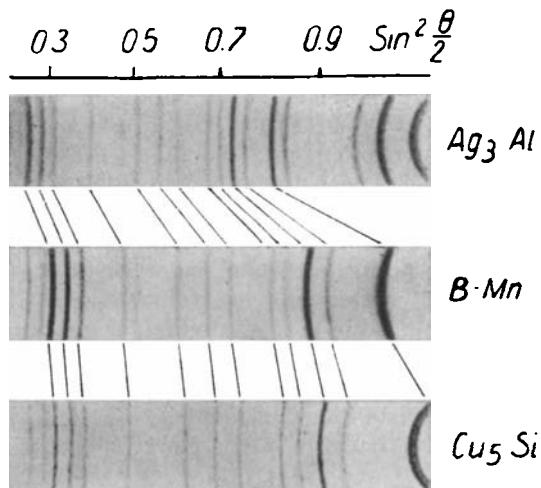


Abb. 3.

wie  $\beta$ -Mangan. In Abb. 3 sind die Pulverphotogramme von  $\text{Ag}_3\text{Al}$  und  $\text{Cu}_5\text{Si}$  mit dem des  $\beta$ -Mangans verglichen. Aus der Abbildung ersieht man, daß die relative Intensität der Röntgeninterferenzen dieser drei Stoffe genau dieselbe ist. Silber- und Aluminium- bzw. Kupfer- und Siliciumatome können deswegen nicht in bezug aufeinander geordnet sein, sondern müssen auf die Gitterpunkte statistisch verteilt sein.  $\text{Ag}_3\text{Al}$  hat ein äußerst enges Homogenitätsgebiet; sogar auf röntgenographischem Wege konnte eine Ausdehnung desselben nicht nachgewiesen werden. Diese Phase muß folglich der üblichen Auffassung gemäß zu den chemischen Verbindungen gezählt werden. Orientierende Untersuchungen von  $\text{Au}_3\text{Al}$  deuten darauf hin, daß auch diese Phase einen sehr engen Homogenitätsbereich hat. Auch  $\text{Au}_3\text{Al}$  ist also eine chemische Verbindung. Bei  $\text{Cu}_3\text{Si}$  können die Kupfer- und Siliciumatome sich freilich innerhalb eines Intervalls von ein paar Atomprozenten austauschen<sup>12)</sup>; diese Kristallart dürfte trotzdem mit ebenso großem Recht wie FeS als eine chemische Verbindung betrachtet werden können. Das Gemeinsame der drei Phasen ist, wie ihre Formeln angeben, daß in ihnen das Mengenverhältnis zwischen Valenzelektronen und Atomen 3 : 2 ist.

Bei den metallischen Stoffen können einfache stöchiometrische Proportionen nicht nur als Folge von regelmäßigen Atomgruppierungen entstehen, sondern sie können auch durch bestimmte Mengenverhältnisse

<sup>12)</sup> S. Arrhenius u. A. Westgren, Ztschr. physikal. Chem. (B) 14, 66 [1931].

zwischen Valenzelektronen und Atomen bedingt sein. Dies hat selbstverständlich zur Folge, daß die vorher erwähnte, von Phragmén und mir vorgeschlagene Definition einer idealen intermetallischen Verbindung nicht aufrechterhalten werden kann. Die Phase  $\text{Ag}_3\text{Al}$  muß trotz der vollständig regellosen Gruppierung ihrer Silber- und Aluminiumatome nach den üblichen Vorstellungen der Chemiker wenigstens mit ebenso großem Recht wie FeS und FeS<sub>2</sub> als eine chemische Verbindung angesehen werden.

#### Klassifikation der metallischen Stoffe.

Aus dieser ausführlichen und weitläufigen Diskussion dürfte hervorgehen, daß es mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, ja, sogar unmöglich sein dürfte, die metallischen Stoffe unter Anwendung der Begriffe chemische Verbindung und feste Lösung durchgehend zu klassifizieren. Soweit diese Klassifikation bisher durchgeführt werden konnte, hat sie kaum über das hinausgeführt, was wir von den intermetallischen Reaktionsprodukten wissen, daß nämlich „das Auftreten der Salzvalenzen in den Formeln der Metallverbindungen als zufällig betrachtet werden kann“<sup>13)</sup>. Der Begriff chemische Verbindung ist ja für die Systematik der Chemie von grundlegender Bedeutung gewesen, und es ist leicht verständlich, daß man eifrig versucht hat, auch innerhalb der Legierungskunde Nutzen daraus zu ziehen. Es unterscheiden sich aber doch die metallischen Substanzen mit ihren Koordinationsgittern so radikal von den aus ungleich geladenen Ionen aufgebauten Untersuchungsgegenständen der anorganischen Chemie, sowie von den aus Molekülen zusammengesetzten organischen Verbindungen, daß spezielle Prinzipien zu ihrer Klassifikation herangezogen werden müssen.

Der Zweck einer Systematik muß ja sein, die Entstehungsverhältnisse der Stoffe weitmöglichst aufzuklären. Die Stoffe sollen derart geordnet werden, daß es möglich wird, Auskunft zu erhalten über den Zusammenhang zwischen ihrer Art und den Eigenschaften der sie aufbauenden Komponenten.

Dies scheint nunmehr in der Tat dadurch möglich zu sein, daß wir die metallischen Stoffe ganz einfach nach dem Typ ihrer Kristallstruktur klassifizieren. Wie wir im folgenden sehen werden, hat dies schon gewisse Gesetzmäßigkeiten in ihren Entstehungsbedingungen hervortreten lassen, und wenn auch eine vollständige Systematik der metallischen Stoffe nach diesem Prinzip bisher noch nicht erreicht worden ist, so deutet doch das bisher Erzielte darauf hin, daß es wenigstens möglich ist, auf diese Weise einen Überblick über wichtige Gruppen dieser Substanzen zu gewinnen.

#### Wiederkehrende Strukturtypen in den Kupfer-, Silber- und Goldlegierungen.

Die Legierungen von Kupfer, Silber und Gold dürften die bisher röntgenographisch am vollständigsten untersuchten sein. Es hat sich herausgestellt, daß gewisse Strukturtypen in denselben häufig wiederkehren. Ausführliche Berichte über die beobachteten Analogien sind schon früher veröffentlicht worden<sup>14)</sup>. Im folgenden soll nur eine kurze Übersicht darüber gegeben und einige während der letzten Zeit gemachte Beobachtungen mitgeteilt werden.

<sup>13)</sup> G. Tammann, a. a. O. S. 230.

<sup>14)</sup> A. Westgren u. G. Phragmén, Ztschr. Metallkunde 18, 279 [1926]. Metallwirtschaft 7, 700 [1928]. Trans. Faraday Soc. 25, Nr. 98, S. 379 [1929].

In den sämtlichen Kombinationen von Kupfer, Silber und Gold mit Zink, Cadmium und Quecksilber, mit Ausnahme des Systems Gold-Quecksilber, das bisher nicht ausführlich untersucht worden ist, sind sogenannte  $\gamma$ -Phasen, die dem  $\gamma$ -Messing analog sind, gefunden worden. Kristallarten dieser Art sind auch in den Systemen Kupfer-Aluminium und Kupfer-Zinn angetroffen worden. Wie schon vorher erwähnt, ist es für diese Phasen charakteristisch, daß ihre Homogenitätsgebiete Konzentrationswerte in sich einschließen, bei denen das Mengenverhältnis zwischen Valenzelektronen und Atomen 21 : 13 ist. Es scheint nur  $\gamma$ -Kupfer-Quecksilber eine Ausnahme von dieser Regel zu machen<sup>15).</sup> In vielen Fällen fällt der betreffende Konzentrationswert mit der Grenze des Homogenitätsgebiets zusammen, die der Kupfer-, Silber- bzw. Goldseite des Zustandsdiagramms am nächsten liegt. Die meisten dieser Phasen haben Homogenitätsgebiete, die einige Atomprozente umfassen. Cu<sub>3</sub>Sn<sub>8</sub> hat aber, wie röntgenographisch festgestellt werden konnte, eine ganz konstante, dieser Formel genau entsprechende Zusammensetzung.

Bei mehreren  $\gamma$ -Phasen ist die merkwürdige Erscheinung beobachtet worden, daß die Symmetrie, wenn die Atomsubstitution im Gitter über eine gewisse Stufe hinausgeht, in einer, wie es scheint, kontinuierlichen Weise von kubisch auf eine niedrigere hinabfällt. Die meisten der Interferenzen im Pulverphotogramm werden dabei erst unscharf und teilen sich dann bei noch mehr gesteigerter Substitution in Multipletts auf. Das ist der Fall bei  $\gamma$ -Messing, wenn seine Kupferkonzentration einen gewissen Wert überschreitet, ebenso bei  $\gamma$ -Aluminiumbronze von einem gewissen Aluminiumgehalt ab (vgl. Abb. 4). Auch bei mehreren anderen Phasen ist diese Erscheinung beobachtet worden. Im Kupfer-Silicium-System kommt bei höherer Temperatur eine Kristallart dieses entarteten  $\gamma$ -Messingtypus vor; sie erreicht aber nirgends innerhalb ihres Homogenitätsintervalls kubische Symmetrie<sup>16).</sup>

Eine andere Gruppe von Legierungen, die in diesem Zusammenhang von Interesse ist, umfaßt die sogenannten  $\beta$ -Phasen. Ihr Prototyp ist das schon besprochene  $\beta$ -Messing. Für sie alle gemeinsam ist das raumzentriert kubische Gitter, auf dessen Punkte die Atomarten je nach ihrem Mengenverhältnis in verschiedener Weise verteilt sein können (vgl. Abb. 5). Wie W. Hume-Rothery hervorgehoben hat<sup>17)</sup>, scheint die Gitterstabilität dieser Phasen durch das übereinstimmende Verhältnis 3 : 2 zwischen Valenzelektronen und Atomen bedingt zu sein. Dieser Strukturtypus ist in etwa zehn verschiedenen Systemen gefunden worden, und in sämtlichen Fällen, außer bei der Silber-Lithium-Phase, die neuerdings von

S. Pastorello entdeckt wurde<sup>18)</sup>, hat sich die Regel von Hume-Rothery bewährt.

In einigen Systemen bei Konzentrationen, wo man nach dieser Regel das Auftreten einer  $\beta$ -Phase erwarten könnte, stößt man aber statt deren auf eine Kristallart von dem viel komplizierteren Strukturtypus des  $\beta$ -Mangans.

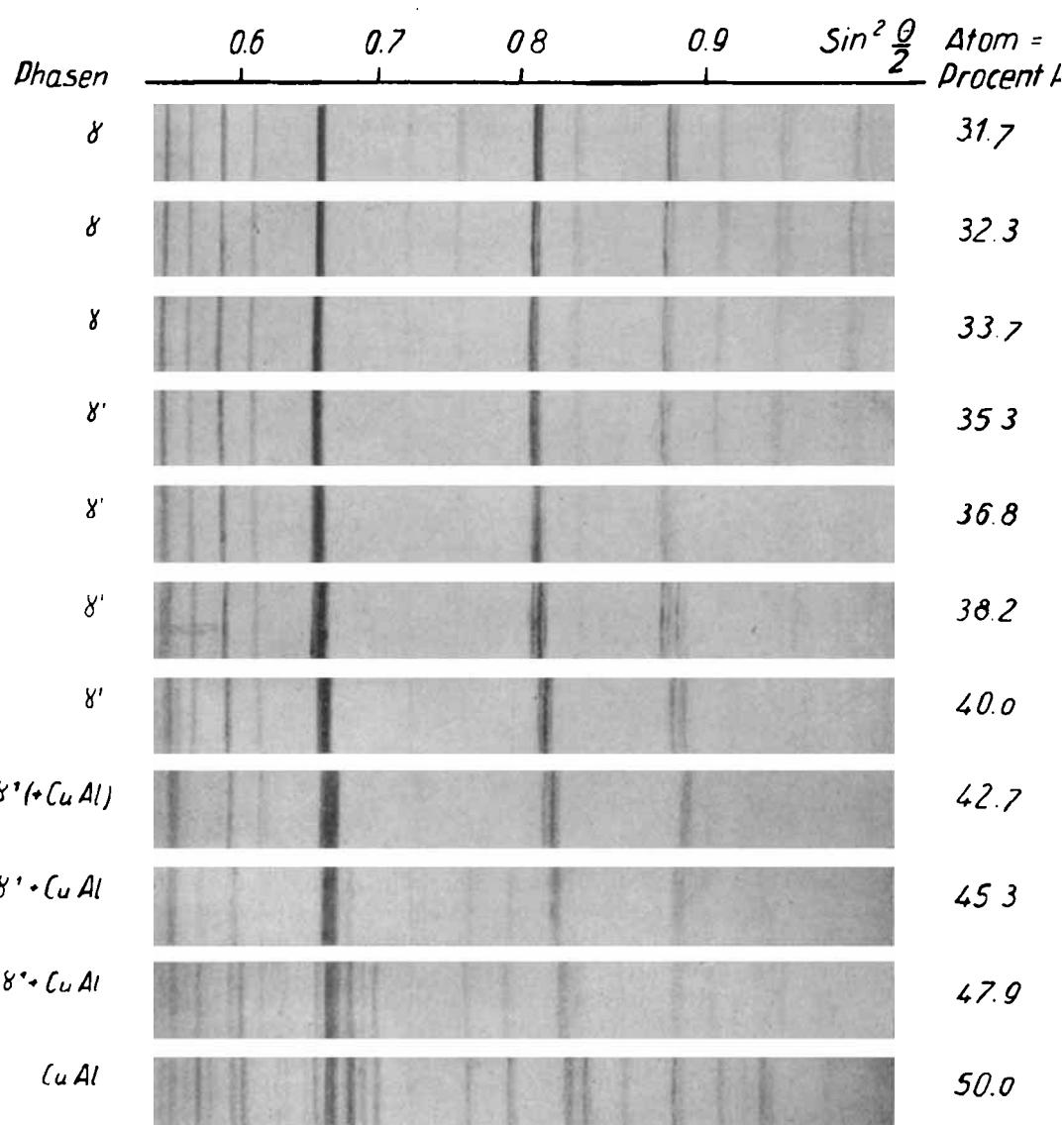


Abb. 4.

Solche Phasen sind die oben erörterten Ag<sub>3</sub>Al, Au<sub>3</sub>Al und Cu<sub>3</sub>Si. Das Mengenverhältnis zwischen Valenzelektronen und Atomen ist auch für sie 3 : 2.

Sehr oft findet man in den Kupfer-, Silber- und Goldlegierungen Phasen mit der einfachen Struktur hexa-

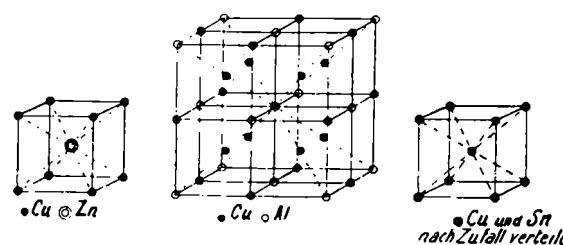


Abb. 5.

gonaler dichtester Kugelpackung. Aus den ersten orientierenden Untersuchungen von Silberlegierungen, die an Ag-Zn, Ag-Al, Ag-Sn und Ag-Sb ausgeführt wurden,

<sup>15)</sup> N. Katoh, Ztschr. physikal. Chem. (B) 6, 27 [1930].

<sup>16)</sup> S. Arrhenius u. A. Westgren, a. a. O.

<sup>17)</sup> H. Hume-Rothery, Journ. Inst. Metals 35, 313 [1926].

<sup>18)</sup> S. Pastorello, Gazz. chim. Ital. 60, 493 [1930].

schien hervorzugehen, daß auch das Auftreten dieses Strukturtyps mit einem gewissen Verhältnis zwischen Valenzelektronen und Atomen in Zusammenhang stände. Mit steigender Valenz der mit dem Silber kombinierten Komponente schien das Homogenitätsgebiet der Phase hexagonaler dichtester Kugelpackung in den Zustandschaubildern dieser Systeme sich in gesetzmäßiger Weise nach der Silberseite hin zu verschieben. Daß die Verhältnisse nicht ganz so einfach sind, hat sich später bei der Untersuchung des Silber-Cadmium-Systems herausgestellt. Hier tritt die Phase hexagonaler dichtester

mäßigen Anordnung der Kupfer- und Zinnatome in bezug aufeinander von hexagonal auf rhombisch erniedrigt. In den Silber-Zinn- und Silber-Antimon-Systemen folgen, wie oben erwähnt, auf die  $\alpha$ -Phasen zunächst Kristallarten hexagonaler dichtester Kugelpackung. In unmittelbarem Anschluß an dieselben um Konzentrationen herum, die den Formeln  $Ag_3Sn$  bzw.  $Ag_3Sb$  entsprechen, und innerhalb Homogenitätsgebieten von einigen Atomprozenten treten Phasen auf, deren Gitter vom Typus einer ganz wenig deformierten hexagonalen dichten Kugelpackung sind. Leider weicht das Abbeugungsvermögen der Silberatome so wenig von dem der Zinn- bzw. dem der Antimonatome ab, daß es sich nicht entscheiden läßt, ob die beiden Atomarten in  $Ag_3Sn$  bzw.  $Ag_3Sb$  geordnet sind oder nicht. Die Erniedrigung der Symmetrie von hexagonal auf rhombisch läßt jedoch das Vorkommen von Überstrukturen vermuten.

Das Achsenverhältnis der Legierungsphasen hexagonaler dichtester Kugelpackung ist in der Regel kleiner als 1,63, das bekanntlich sphärischer Form der Atome entspricht. In den Systemen Au-Hg und Au-Sn haben aber die Repräsentanten dieses Strukturtyps ein Achsenverhältnis, das tatsächlich etwas größer als dieser kritische Wert ist. Bei allen Phasen dieser Art sinkt das Achsenverhältnis mit steigendem Gehalt an dem dem Kupfer, Silber oder Gold zugesetzten mehrwertigen Metall.

#### Gesetzmäßigkeiten im Aufbau der Legierungen von Übergangselementen.

Einige der oben erörterten, in den Kupfer-, Silber- und Goldlegierungen häufig vorkommenden Strukturtypen sind auch in den Kombinationen von Übergangselementen mit Zink, Cadmium und Aluminium wiedergefunden worden.

Vom Typus des  $\beta$ -Messings sind z. B. FeAl, CoAl, NiAl und  $[Cu,Mn]Al$ . Phasen, die dem  $\gamma$ -Messing analog sind, kommen nach dem Befund von W. Ekman<sup>21)</sup> in Legierungen vor, die aus einem Metall der Eisen-, Ruthenium- oder Osmiumfamilie in Kombination mit Zink oder Cadmium bestehen. Sie können mit den folgenden Formeln bezeichnet werden:  $Fe_5Zn_{21}$ ,  $Co_5Zn_{21}$ ,  $Ni_5Zn_{21}$ ,  $Rh_5Zn_{21}$ ,  $Pd_5Zn_{21}$ ,  $Pt_5Zn_{21}$  und  $Ni_5Cd_{21}$ . Im Kobalt-Zink-System hat Ekman auch eine Phase gefunden, die vom  $\beta$ -Manganotypus ist. Ihre Zusammensetzung entspricht etwa  $CoZn_5$ .

Aus allen diesen Formeln kann der Schluß gezogen werden, daß dieselben Regeln, die für das Zustandekommen der erwähnten drei Strukturtypen in den Kupfer-, Silber- und Goldlegierungen gelten, auch für ihre Entstehung in Legierungen von Übergangsmetallen Gültigkeit besitzen, wenn wir nur die letzteren in diesen Kombinationen als nullwertig betrachten dürfen. Die frei beweglichen Elektronen im Gitter würden demgemäß in diesen Legierungen von Übergangsmetallen mit Zink, Cadmium und Aluminium nur von den letzteren Metallen herrühren.

Eine Erscheinung, die auch darauf hindeutet, daß die Valenzelektronen der Übergangselemente in den fraglichen Legierungen an die Atome gebunden sind, ist die außerordentlich große Kontraktion, unter der sie sich bilden. Die Phasen FeAl, CoAl und NiAl entstehen z. B. unter einer Verminderung des Volums des reagierenden Systems, die nicht weniger als etwa 15% beträgt. Wenn die Atome im Legierungsverband ihre Elektronen an sich gebunden halten, nehmen sie selbstverständlich nicht so viel Raum ein, wie wenn sie bei

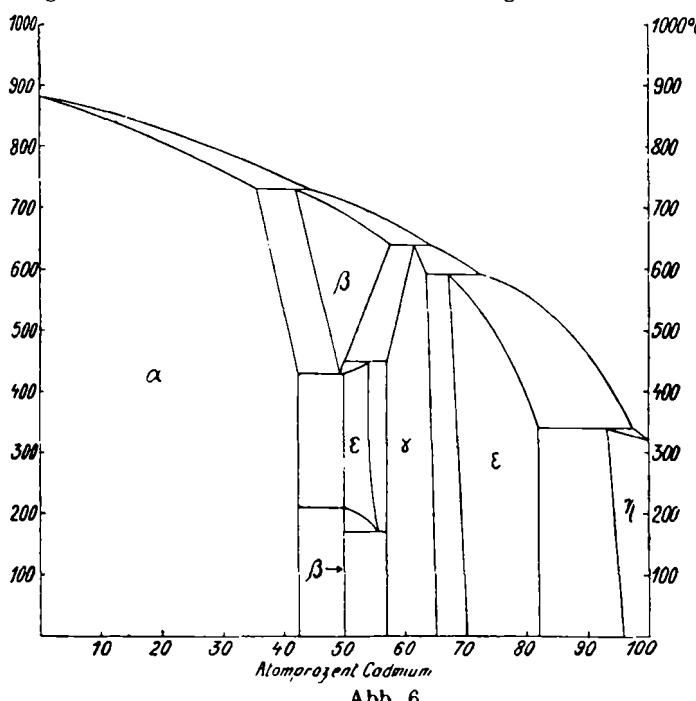


Abb. 6.

Kugelpackung, wie Abb. 6 zeigt, innerhalb zweier von einander ganz getrennter Zustandsfelder im Gleichgewichtsdiagramm auf. Das eine derselben entspricht offenbar dem Konzentrationsbereich der analogen Phase im Silber-Zink-System, das andere liegt um 50 Atomprozent zwischen den Temperaturen 211 und 450° eingeschlossen<sup>19)</sup>. (Unterhalb der ersten und oberhalb der zweiten Temperatur tritt eine dem  $\beta$ -Messing analoge Phase auf.) Diese Ag-Cd-Legierung hexagonaler dichtester Kugelpackung steht, wie aus dem Diagramm ersichtlich, mit der Kristallart  $\alpha$  von kubischer dichtester Kugelpackung in Gleichgewicht. Diese Erscheinung, daß nach der flächenzentriert kubischen  $\alpha$ -Phase zunächst eine Kristallart hexagonaler Kugelpackung kommt, ist außer bei Ag-Cd, Ag-Sn und Ag-Sb auch bei den Systemen Cu-Si, Cu-As, Cu-Sb, Ag-Hg, Ag-As, Au-Cd, Au-Hg und Au-Sn beobachtet worden.

In fast allen diesen Phasen scheinen die Atomarten auf die Gitterpunkte regellos verteilt zu sein. Nur bei Cu<sub>3</sub>Sn, das seinem Grundgitter nach zu dieser Gruppe gehört, hat sich eine „Überstruktur“ feststellen lassen<sup>20)</sup>; statt nur 2 Atome zu enthalten, ist ihre Elementarzelle so groß, daß nicht weniger als 64 Atome Platz darin finden, und die Symmetrie des Gitters ist wegen der regel-

<sup>19)</sup> Vgl. W. Fraenkel u. A. Wolf, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 189, 145 [1930].

<sup>20)</sup> J. D. Bernal, Nature 122, 54 [1928]. O. Carlsson hat neuerdings im hiesigen Institut Kristalle aus dieser Phase mittels Laue- und Drehphotogrammen sehr genau untersucht und ist dabei zu demselben Ergebnis wie Bernal gekommen. Die Angabe von J. O. Linde (Ann. Physik 9, 124 [1931]), daß die Struktur hexagonal sei, hat er nicht bestätigen können.

<sup>21)</sup> W. Ekman, Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 57 [1931].

der Kombination mit anderen Atomen einige ihrer Valenzelektronen abgeben.

Ein Gebiet der anorganischen Chemie, innerhalb dessen im Laufe der Zeiten eine Menge Untersuchungen ausgeführt worden sind, das aber erst nach Heranziehung der Röntgenanalyse sich hat entwirren lassen, ist dasjenige, das die Kombinationen von Übergangsmetallen mit den sogenannten kleinatomigen Elementen H, B, C und N umfaßt. Vor allem durch Gunnar Hägg's Untersuchungen haben wir nunmehr über diese Substanzgruppe weitgehend Auskunft erhalten. Es hat sich herausgestellt, daß dort, wo früher die Reaktionsverhältnisse besonders launenhaft und schwer entwirrbar erschienen, einfache und weitgehende Gesetzmäßigkeiten obwalten. Z. B. haben die Atome der Übergangsmetalle, wenn sie nur im Verhältnis zu denen des Metalloids groß genug sind, das Vermögen, sich mit den letzteren zur Bildung von sogenannten Einlagerungsphasen zu verbinden. Die Metallatome sind dann meistens in einem Gitter von einem der einfachen Typen, die bei den reinen Metallen vorkommen, geordnet oder in einem Gitter, das davon durch eine geringfügige Deformation abgeleitet werden kann. Nur in zwei der bisher untersuchten Phasen dieser Art, und zwar bei MoN und WC, sind die Metallatome in ein einfaches hexagonales Gitter eingeordnet. Es würde zu weit führen, Hägg's Ergebnisse auf diesem Gebiete vollständig zu beschreiben; es sei auf seine neuerdings erschienene Übersicht hingewiesen<sup>22)</sup>.

Es soll nur folgendes hingefügt werden. Auch wenn das Radienverhältnis zwischen Metall- und Metallloidatomen zu klein ist, um Einlagerungsstrukturen zu ermöglichen, so daß statt deren verwinkelte Atomgruppierungen entstehen, können doch gewisse Gesetzmäßigkeiten in deren allgemeinem Schema wahrgenommen werden. Durch die Röntgenuntersuchungen dieser kompliziert gebauten Phasen haben sich nämlich gewisse Übereinstimmungen im Bau feststellen lassen.

Tabelle 1.  
Carbidphasen der Elemente Scandium-Nickel.

| Element         | Sc   | Ti   | V                | Cr   | Mn   | Fe   | Co   | Ni   |
|-----------------|------|------|------------------|--|------|------|------|------|
| Atomradius in Å | 1,51 | 1,45 | 1,33             | 1,27   | 1,29 | 1,26 | 1,25 | 1,24 |
| Carbidphasen    | ?    | ?    | V <sub>2</sub> C | Cr <sub>4</sub> C   Mn <sub>4</sub> C<br>Mn <sub>3</sub> C?   Fe <sub>3</sub> C   Co <sub>3</sub> C   Ni <sub>3</sub> C<br>Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>   Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub> |      |      |      |      |
|                 | ScC  | TiC  | VC               | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>   |      |      |      |      |

Das geht aus der Tabelle 1 hervor, die einen Überblick über die Carbidphasen der Metalle der Scandium-Nickelgruppe ergibt. Unter dem chemischen Zeichen jedes Elements in der Tabelle steht sein Atomradius angegeben. Nur Scandium, Titan und Vanadium haben hinreichend große Atome, um Carbide vom Einlagerungstypus bilden zu können. Die Carbide der übrigen Metalle haben verwinkelte Strukturen. Aus ihren Röntgenogrammen hat sich aber ergeben, daß die Chromcarbide Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> und Cr<sub>4</sub>C im Mangan-Kohlenstoff-System in den Verbindungen Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub> und Mn<sub>4</sub>C ihre Gegenstücke haben<sup>23)</sup>. Es ist wahrscheinlich, daß im letzteren System

<sup>22)</sup> G. Hägg, Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 33 [1931].

<sup>23)</sup> Betreffs Chromcarbide siehe A. Westgren u. G. Phragmén, K. Svenska Vetenskapsakad. Handl. III, 2, Nr. 5 [1926]; Journ. Iron and Steel Inst. 117, 383 [1928]. Die Angaben über die Mangancarbide sind einer von E. Ohman im hiesigen Institut ausgeführten, noch nicht veröffentlichten Arbeit entnommen.

auch eine Phase Mn<sub>3</sub>C vorkommt, wenigstens kann man eine homogene Legierung, die der Formel [Mn, Fe]C entspricht, herstellen, in der etwa drei Manganatome auf ein Eisenatom kommen. Dieses ternäre Carbid hat dieselbe Struktur wie Fe<sub>3</sub>C, mit dem auch Co<sub>3</sub>C und Ni<sub>3</sub>C isomorph sein dürften.

Aus dem Angeführten dürfte hervorgehen, daß die Eigenart der Übergangsmetalle sich in gewissen Gruppen ihrer Legierungsphasen deutlich offenbart. Noch auffallender als in den oben erörterten Phasen tritt aber, wie V. M. Goldschmidt hervorgehoben hat<sup>24)</sup>, ihre Sonderstellung in ihrer Fähigkeit hervor, mit großatomigen Elementen Kristallarten mit sogenannter Nickelarsenidstruktur bilden zu können. Hägg hat freilich auf die Möglichkeit hingewiesen, daß einige Kombinationen von Übergangsmetallen mit kleinatomigen Elementen, wie MoN und WC, zu dieser Substanzgruppe zu rechnen sind. Wie erwähnt, sind die Metallatome derselben in einem einfachen hexagonalen Gitter geordnet. Wie dem auch sein mag, so gilt doch, daß Kristallarten mit Nickelarsenidstruktur nur dann entstehen, wenn etwa die Hälfte ihrer Atome einem Übergangselement angehört.

#### Schlußbemerkungen.

Die Klassifikation der zusammengesetzten metallischen Stoffe nach ihrem Kristallbau hat also in vielen Fällen wirklich dazu geführt, Gesetzmäßigkeiten in ihren Entstehungsbedingungen hervortreten zu lassen.

Viele von den Gruppen strukturell analoger Phasen haben sich schon als sehr umfangreich erwiesen, andere zählen bisher nur einige wenige Vertreter. Für die letzteren ist es selbstverständlich schwieriger, die Gesetzmäßigkeiten herauszufinden. Außer diesen wiederkehrenden Strukturtypen kommen aber bekanntlich in den Legierungen viele Atomanordnungen vor, die nur bei vereinzelten Phasen vertreten zu sein scheinen. Zu einigen derselben werden wohl künftighin Analogien gefunden werden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß selbst sehr verwinkelte gebaute Kristallarten, von denen man zunächst annehmen konnte, daß sie einzig in ihrer Art waren, trotzdem Gegenstücke haben. Es wurde z. B. lange von CuAl<sub>2</sub> vermutet, daß es eine „Sonderkristallart“ darstellte; Hägg hat aber neuerdings nachgewiesen, daß Fe<sub>2</sub>B und Ni<sub>2</sub>B damit isomorph sind<sup>25)</sup>. Fe<sub>2</sub>As schien gleichfalls einst bezüglich seines Strukturtyps einzigartig zu sein; bald wurde aber gefunden, daß Cu<sub>2</sub>Sb einen analogen Kristallbau hat. Mehrere derartige Beispiele könnten angeführt werden. Wenn also auch anzunehmen ist, daß mancher Strukturtyp, der bisher nur bei einer einzigen Phase angetroffen ist, späterhin auch bei anderen wiedergefunden werden wird, so werden doch sicher viele Atomanordnungen zuletzt übrigbleiben, die nur durch wirkliche „Sonderkristallarten“ repräsentiert sind. Die Entstehung derselben dürfte ganz speziellen Eigenschaften der sie aufbauenden Atomarten zuzuschreiben sein, die kaum erkannt werden können, solange wir nicht eine vollständigere Theorie über die Abhängigkeit der Gittergleichgewichte von den Atomeigenschaften besitzen.

Die röntgenkristallographischen Methoden sind ja bisher nur einige Jahre benutzt worden, um die Eigenart der Legierungsphasen festzustellen. Die Ergebnisse, die wir gegenwärtig erörtern können, sind also wenig um-

<sup>24)</sup> V. M. Goldschmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1286 [1927].

<sup>25)</sup> G. Hägg, Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 152 [1930]; (B) 12, 413 [1931].

fangreich. Fast jeden Tag mehrt sich aber nunmehr unsere Kenntnis von der Struktur metallischer Phasen; neue Daten häufen sich auf diesem Gebiete sehr schnell an. Wahrscheinlich wird es allmählich möglich sein, auf dem eingeschlagenen Wege eine Übersicht über die intermetallischen Reaktionsverhältnisse zu gewinnen. Auch wenn wir niemals imstande sein werden, alle die

Stoffe, die in den Legierungen auftreten, formelmäßig zu beschreiben, wird es uns doch vielleicht zuletzt gelingen, sie zu bezähmen. Wenn auch dadurch die Wildnis der metallischen Systeme in der anorganischen Chemie nicht vollständig kultiviert werden kann, wird doch eine Möglichkeit geschaffen, darin Wege zu weiterer Erkenntnis zu bahnen.

[A. 187.]

## Schädlingsbekämpfung in Argentinien<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. GUSTAV FESTER, Santa Fé.

(Eingeg. 7. September 1931.)

Das Gebiet der argentinischen Republik, das sich vom 55. Breitengrad bis über den Wendekreis erstreckt, bietet mit seiner starken landwirtschaftlichen Produktion und dem Reichtum an Arten und Individuen tierischer und pflanzlicher<sup>2)</sup> Parasiten ein ungewöhnlich günstiges Feld für die Anwendung der Errungenschaften der modernen Schädlingsbekämpfung. Die praktische Arbeit in dieser Hinsicht lag bisher in der Hauptsache in Händen des Landwirtschaftsministeriums (Defensa Agricola und Policia Vegetal), das durch Flugschriften unter den Landwirten aufklärend wirkt, sie durch seine regionalen Agronomen berät und einige viel gebrauchte Mittel auch in einer eigenen Anlage herstellt. Die private Initiative hatte sich ursprünglich auf den Import von Schädlingsmitteln aus England, den Vereinigten Staaten und Deutschland beschränkt, doch sind in den letzten Jahren auch einige kleinere Betriebe (in Buenos Aires, Rosario und Santa Fé) entstanden, welche einfachere Mittel selbst herstellen, die Rohstoffe allerdings zumeist aus dem Auslande einführen. Die Anwendung der Schädlingsmittel wird meist dem Verbraucher allein überlassen, nur bei den Blausäuredurchgasungen findet behördliche Kontrolle statt, und die Chemiker (auch Pharmazeuten oder Mediziner) der die Durchgasung ausübenden Firmen, sogar die Hilfskräfte, müssen ein staatliches Examen abgelegt haben.

Die in Europa so weitverbreitete Mühlen durchgasung, insbesondere mit Zyklon (Degesch), hat sich bisher in Argentinien nur in sehr geringem Umfange durchsetzen können. Die Mühlen sind zum großen Teil sehr schwer abzudichten, die Anlagen sind meist neuerer Bauart, so daß sich die gefürchtete Verstopfung durch Mottengespinste kaum bemerkbar macht, und speziell bei der heutigen Überproduktion und den niedrigen Preisen sind die Kosten der Durchgasung oft nicht gerechtfertigt. Weit mehr hat sich die Blausäuredurchgasung der Schiffsräume entwickelt, zumal da eine periodische Entwesung heute obligatorisch ist. Neben dem Zyklon kommen hierfür auch die nordamerikanischen „Discoids“ in Betracht, mit Blausäure getränktes Cellulosescheiben. Verfasser gibt allerdings ersterem Produkt den Vorzug, da die Büchsen im Schiffsraum

selbst durch einen Schlag mit dem Spitzhammer zu öffnen sind, während die Behälter der Discoids mit einem Apparat außerhalb der zu durchgasenden Räume aufgeschnitten werden müssen, so daß bei den hiesigen Sommertemperaturen erhebliche Blausäureverluste auftreten. Ein weiteres Verfahren, das in einem beson-



Abb. 1. Zyklondurchgasung einer Mühle in der Provinz Cordoba.

deren Apparat das Gas aus Cyannatrium und Schwefelsäure entwickelt, ist nach einem Unglücksfall wieder aufgegeben worden. Auch die Durchgasung von Eisenbahnwaggons hat einen ziemlichen Umfang angenommen und wird sich voraussichtlich noch weiter entwickeln. Bisher nehmen die meisten Gesellschaften lediglich eine Desinfektion mit Kreolin einheimischer oder ausländischer Herkunft vor, während die Viehwagen mit dem billigeren Phenolkalk behandelt werden.

Für die Baumbehandlung, insbesondere Citrusarten, gelangt jetzt ein neuer Apparat der Degesch zur Einführung, der Cyancalciumstaub (Calcid, Cyanogas) unter das Zelt bläst, wo durch die Luftfeuchtigkeit fast augenblickliche Hydrolyse<sup>3)</sup> eintritt. Cyancalcium hat vor der flüssigen Blausäure den großen Vorteil, daß es sich bequem dosieren läßt. Verfasser hat bei kleineren Versuchen auch einfach das feste Cyancalcium in einer Schale unter dem Zelt durch geringen Wasserzusatz zerstellt<sup>4)</sup>, ferner, statt des alten Bottichverfahrens mit Schwefelsäure, die Blausäure aus Cyannatrium und Salzen saurer Reaktion entwickelt, wozu sich außer Natriumbisulfat z. B. besonders Aluminiumsulfat eignet.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Der Inhalt des Artikels deckt sich im wesentlichen mit dem einer Mitteilung, die bei Gelegenheit des 2. Südamerikanischen Chemikerkongresses in Montevideo gemacht wurde (Dezember 1930). Der Aufsatz ist teilweise als Ergänzung der Arbeit von Räth und Maier-Bode, diese Ztschr. 44, 415 [1931], gedacht. — Argentinische Veröffentlichungen über das Gebiet der Schädlingsbekämpfung finden sich fast ausschließlich in den vom Ministerio de Agricultura, Sección Propaganda e Informes herausgegebenen Heften.

<sup>2)</sup> Letztere sollen (einschließlich der Bakterien) hier außer Betracht bleiben. An fungiziden Mitteln werden in Argentinien besonders Bordelaiser Brühe im Weinbau sowie Uspulun, Segetan und Kupferverbindungen zur Saatbeize benutzt. Auch die Schwefelkalkbrühe hat neben der insektiziden eine fungizide Bedeutung.

<sup>3)</sup> Der geringe Kohlensäuregehalt der Luft ist für die augenblickliche Zersetzung ebensowenig verantwortlich zu machen wie im Falle der Bleichwirkung des Chlorkalks.

<sup>4)</sup> Trotz starker spontaner Erhitzung ist die Blausäure-entbindung mit Wasser allein nicht vollständig, so daß im großen der genannte Pulversierapparat vorteilhafter ist.

<sup>5)</sup> Die Verwendung saurer Salze ist der Degesch seit einigen Jahren patentiert.