

## Neuere Methoden und Ergebnisse über den Nachweis intermetallischer Verbindungen.

Von Prof. Dr. G. GRUBE.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.

(Eingeg. 27. August 1935.)

Den Ausgangspunkt für das systematische Studium der intermetallischen Verbindungen bildete vor 30 Jahren die Entwicklung der Methode der thermischen Analyse durch Tammann in Göttingen; unter Zuhilfenahme der mikroskopischen Untersuchung der Schlitte wurde eine große Zahl von Zustandsdiagrammen binärer Legierungen ausgearbeitet und die Existenz vieler intermetallischer Verbindungen erstmalig nachgewiesen. Die thermische Analyse ist immer noch die Untersuchungsmethode, die man anwendet, um die Kristallisationserscheinungen beim Erstarren binärer Legierungsschmelzen und das Auftreten intermetallischer Verbindungen hierbei zu studieren. Für die Untersuchung der in den festen Legierungen auftretenden Umwandlungen, die häufig ebenfalls zur Bildung wohldefinierter intermetallischer Verbindungen führen, ist die thermische Analyse weniger geeignet, namentlich dann, wenn die Umwandlungen bei tieferer Temperatur und langsam verlaufen.

Hier werden die neueren Methoden mit Erfolg angewandt. Es sind das

- die röntgenographischen Messungen,
- die Bestimmung der thermischen Ausdehnung der Legierungen,
- die Messung des elektrischen Widerstandes der festen Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur,
- die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur.

Die **röntgenographische Untersuchung** ist ein unübertreffliches Hilfsmittel, wenn man die Struktur und die Phasengrenzen der einzelnen Kristallarten einer Legierungsreihe bei Zimmertemperatur ermitteln will. Man hat auch gelernt, luftempfindliche Substanzen in Capillaren aus Glas oder Quarz zu messen und in einer heizbaren Kamera Kristallisationsvorgänge bei höherer Temperatur röntgenographisch zu verfolgen. Nicht verwendbar ist vorläufig noch das Röntgenverfahren bei der Untersuchung von solchen luftempfindlichen Legierungen bei höherer Temperatur, die mit dem Glase und dem Quarz des Capillarröhrchens reagieren. Es sind das vor allem die Legierungen der Alkali- und Erdalkalimetalle. Auch das Magnesium reagiert schon bei 500 bis 600° infolge seines hohen Dampfdruckes mit dem Glase.

Man kann also trotz der großen Fortschritte der Röntgenmethodik die anderen physikalischen Methoden nicht entbehren, und man sollte diese immer in erster Linie anwenden, wenn es sich darum handelt, im festen Zustande über ein großes Temperaturgebiet die Kristallisationserscheinungen zu verfolgen.

Die **dilatometrische Methode** beruht darauf, daß die thermische Ausdehnung eines festen reinen Metalls oder auch einer Legierung sich sprunghaft ändert, wenn bei einer bestimmten Temperatur eine polymorphe Umwandlung stattfindet, oder bei einer Legierung z. B. sich ein Mischkristall in eine Verbindung umwandelt oder umgekehrt. Abb. 1 zeigt die Temperatur-Ausdehnungskurve einer Kupfer-Gold-Legierung mit 50 At.-% Au. Diese Legierung besteht bei Zimmer-

temperatur aus der Verbindung CuAu, die sich bei 500° in einen Cu-Au-Mischkristall umwandelt.

Die Umwandlung kommt durch eine sprunghafte Änderung des Volumens bei konstanter Temperatur zum Ausdruck. Bei den Nachbarlegierungen erfolgt die Umwandlung über ein Temperaturintervall, was durch eine stärkere Ausdehnung ebenfalls nachzuweisen ist.

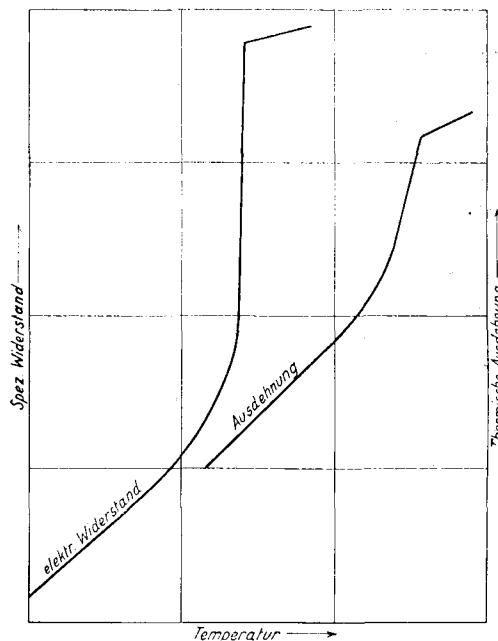


Abb. 1. Elektr. Widerstand u. thermische Ausdehnung der Verbindung CuAu.

Ganz ähnliche Kurven erhält man, wenn für dieselben Legierungen die Abhängigkeit des **elektrischen Widerstandes** von der Temperatur bestimmt wird. Auch hier ändert sich bei der Umwandlung der spezifische Widerstand sprunghaft (Abb. 1).

Das Auftreten neuer Phasen in festen Legierungen kann man also durch dilatometrische und Widerstandsmessungen leicht nachweisen. Dabei braucht das Volumen bzw. der Widerstand nicht immer, wie im vorliegenden Fall, sprunghaft zuzunehmen, er kann natürlich auch sprunghaft abnehmen.

Es genügt aber im allgemeinen nicht, das Auftreten solcher neuer Kristallarten festzustellen, sondern man will auch die Phasengrenzen wissen, also den Temperatur-

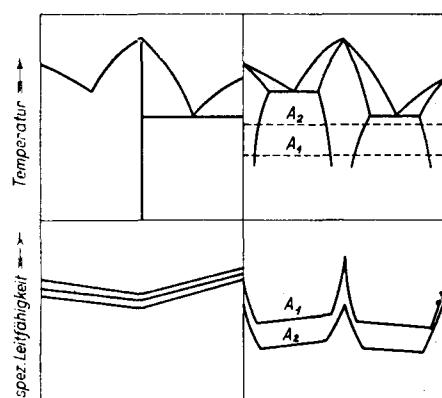


Abb. 2. Zustandsdiagramm und Leitfähigkeitsisothermen I.

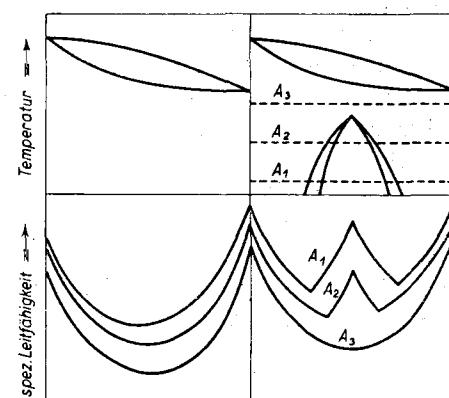


Abb. 3. Zustandsdiagramm und Leitfähigkeitsisothermen II.

und Konzentrationsbereich, in dem die betreffende intermetallische Verbindung stabil ist. Zu diesem Zweck bestimmt man für eine Reihe von Konzentrationen die Temperatur-Widerstandskurven, berechnet aus den Meßwerten die spezifische Leitfähigkeit und stellt die Leitfähigkeitsisothermen auf. Für die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Konzentration einer binären Legierungs-

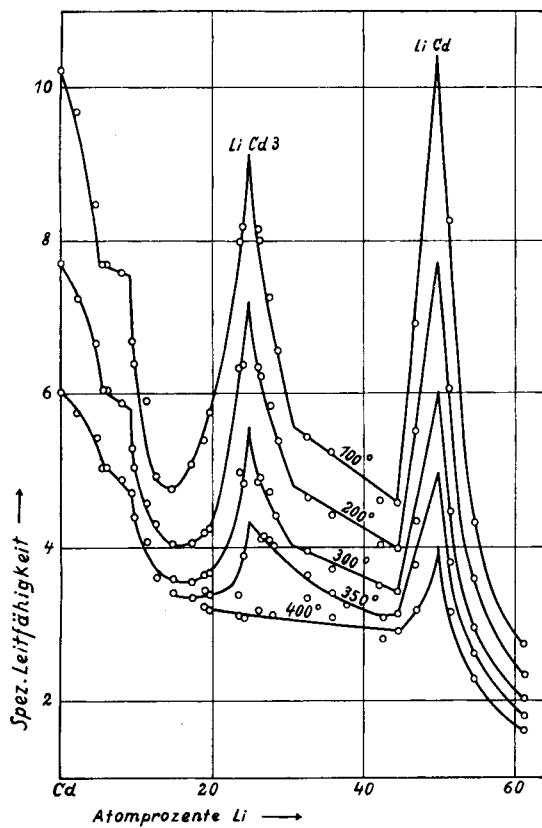


Abb. 4.

reihe bei konstant gehaltener Temperatur gelten folgende Gesetze:

1. Tritt in einer Legierungsreihe eine unzersetzte schmelzende Verbindung auf, die mit ihren Komponenten keine Mischkristalle bildet, so setzt sich die Leitfähigkeit jeder Mischung aus den Leitfähigkeiten der Komponenten und der Verbindung additiv zusammen, wenn man die Konzentration in Volumprozenten ausdrückt. In diesem Falle erhält man geradlinige Isothermen, die soviel Knicke zeigen, wie Verbindungen auftreten (links in Abb. 2).

2. Sind die Verbindung und die Komponenten in begrenztem Umfange in festem Zustand ineinander löslich, so wird die Form der Leitfähigkeitsisothermen dadurch bestimmt, daß Mischkristallbildung die Leitfähigkeit stark vermindert. Ausgehend von den Konzentrationen der Komponenten und der reinen Verbindung fallen im Mischkristallgebiet die Isothermen stark ab, und sie verlaufen geradlinig im heterogenen Gebiet. Die Isothermen niederer Temperatur verlaufen über denen höherer Temperatur, weil die Leitfähigkeit mit der Temperatur abnimmt. Bei der Konzentration der Verbindung zeigt die Isotherme eine Spitze. Man kann die Homogenitätsgebiete der Mischkristallbildung aus den Isothermen sehr genau ablesen (Abb. 2, rechts).

3. Liegen die Legierungen in einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen vor, so bilden die Leitfähigkeitsisothermen durchhängende Kettenlinien. Die Bestimmung der Leitfähigkeitsisothermen bis zur Zimmertemperatur herunter ist ein sicheres Kriterium in einem solchen Falle, daß keinerlei Umwandlungen eintreten (Abb. 3, links).

4. Häufig scheidet sich aus einer homogenen Mischkristallreihe bei tieferer Temperatur eine Verbindung aus, die ihrerseits mit den Komponenten Mischkristalle bildet. Das bekannteste Beispiel ist die Verbindung CuAu; die Isothermen verlaufen oberhalb der Bildungstemperatur der Verbindung kontinuierlich, unterhalb treten wieder ausgeprägte Spalten auf. Man kann auf diese Weise sehr exakt das Auftreten, die Zersetzungstemperatur und die Phasengrenzen der Verbindung festlegen.

Als Beispiel dafür, wie diese Methode angewendet wird, enthält Abb. 4 die Leitfähigkeitsisothermen der Lithium-Cadmium-Legierungen<sup>1)</sup> zwischen 0 und 60 At.-% Li.

Bei den Temperaturen bis zu 350° zeigen zwei ausgeprägte Spalten der Leitfähigkeit bei 25 und 50% Li die Existenz der intermetallischen Verbindungen  $\text{LiCd}_3$  und  $\text{LiCd}$  an. Die Spalten weisen darauf hin, daß die Verbindungen mit ihren Komponenten Mischkristalle bilden, und der geradlinige Verlauf der Isothermen zwischen den Spalten zeigt, daß die Homogenitätsbereiche der Mischkristalle durch ein heterogenes Gebiet getrennt sind. Bei 25% Li weist die Isotherme bei 350° noch eine Spalte auf, bei 400° aber nicht mehr. Es muß also zwischen 350 und 400° die Verbindung unter Zersetzung in homogene Mischkristalle übergehen. Indem man auf diese Weise die Isothermen und außerdem die Knicke auf den Temperatur-Widerstandskurven auswertet, kann man die Reaktionen, die in festem Zustand in den Legierungen stattfinden, vollständig erfassen. Das so erhaltene Zustandsdiagramm der Lithium-Cadmium-Legierungen zeigt Abb. 5, nach der aus der Schmelze sich 5 Mischkristallreihen ausscheiden. Die Verbindung  $\text{LiCd}$  zeigt den höchsten Schmelzpunkt und ein ziemlich breites Homogenitätsgebiet. Die beiden anderen Verbindungen  $\text{LiCd}_3$  und  $\text{Li}_3\text{Cd}$  scheiden sich beim Abkühlen aus den Mischkristallen aus. Diese Reaktion tritt thermisch kaum hervor, dagegen sehr stark bei den dilatometrischen und Widerstandsmessungen.

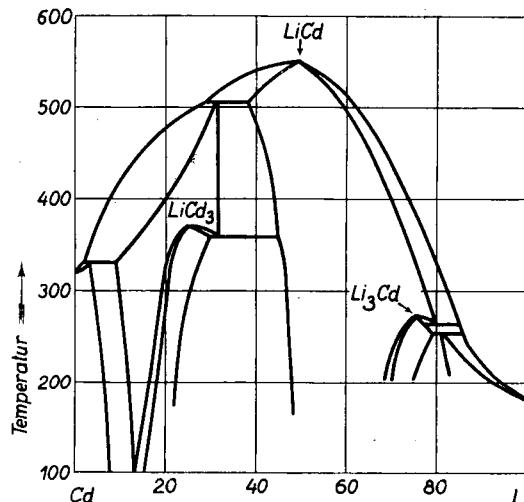


Abb. 5. Zustandsdiagramm Lithium—Cadmium.

Die Leitfähigkeitsmethode ist in den letzten Jahren in zahlreichen Fällen mit bestem Erfolg zur Konstitutionsforschung herangezogen, doch hat sie leider auch ihre ganz bestimmten Grenzen. Diese liegen einmal in der Apparatur. Wir haben bisher kein Material für die Meßschneiden und die Einspannvorrichtung der Meßstäbchen gefunden, das auf die Dauer einer Temperatur von mehr als 1000° standhielt, so daß zurzeit die obere Temperaturgrenze unserer Messungen bei 1000° liegt. Die zweite Schwierigkeit liegt darin, daß man, um die Leitfähigkeitsisothermen aufzustellen zu können, für das ganze Konzentrationsgebiet zylindrische

<sup>1)</sup> G. Grube, H. Voßkühler u. H. Vogt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 869 [1932].

Stäbchen von ganz bestimmten Dimensionen, die völlig lunkerfrei sind, herstellen muß. Das macht schon bei niedrig schmelzenden Legierungen häufig die größten Schwierigkeiten, bei den hoch schmelzenden Legierungen muß man den Hochfrequenzofen zu Hilfe nehmen, und

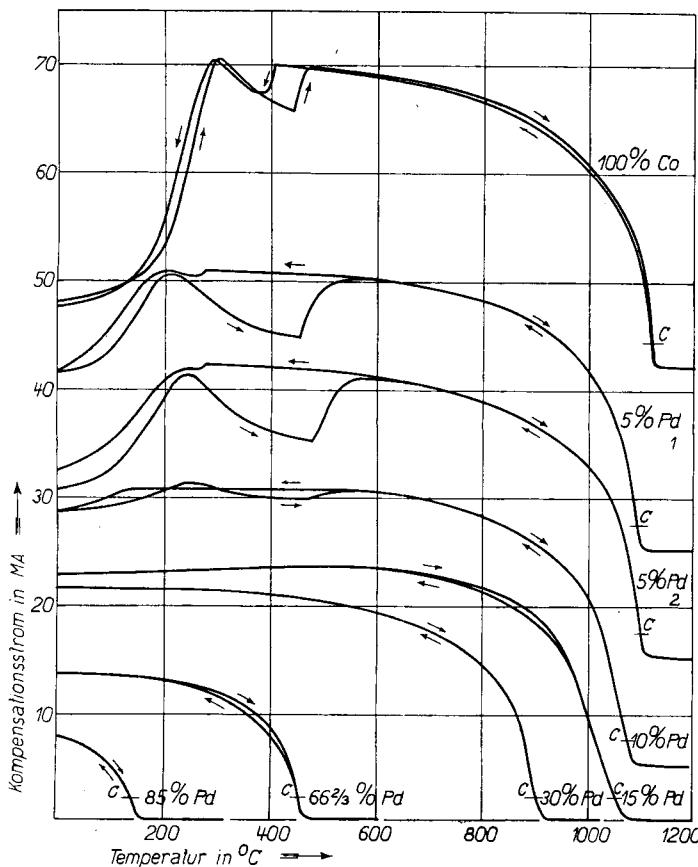


Abb. 6. Magnetisierungskurven im System Kobalt—Palladium.

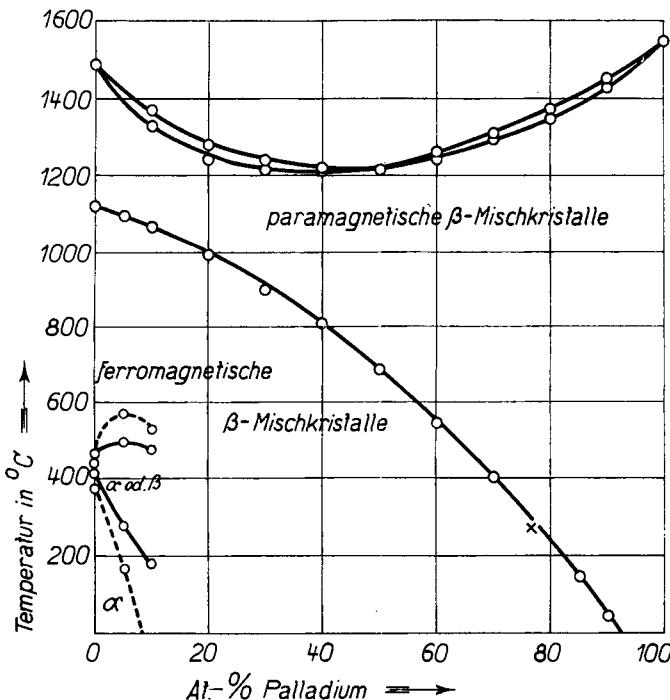


Abb. 7. Zustandsdiagramm Kobalt—Palladium.

im Hochvakuum in Röhrentiegeln aus Sinterkorund, Magnesia oder anderem teuren Material die Stäbchen zusammenschmelzen.

Auch bei der Untersuchung der Legierungen mit Hilfe der thermischen Ausdehnung braucht man Probestäbe

bestimmter Dimensionen, und bei hohen Temperaturen treten ebenfalls große apparative Schwierigkeiten auf.

Es ist deshalb in manchen Fällen wertvoll, daß man auch **magnetische Methoden** zur Konstitutionsforschung heranziehen kann, besonders, wenn man Legierungsreihen mit ferromagnetischen Komponenten untersucht<sup>2)</sup>. Wenn man in einem Magnetometer die Temperatur-Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Metalles bestimmt, so treten auf der Kurve etwaige polymorphe Umwandlungen und außerdem die Curie-Temperatur deutlich hervor. Dasselbe ist auch bei ferromagnetischen Legierungen der Fall. Ein Beispiel für den Verlauf solcher Kurven liefern in Abb. 6 die Temperatur-Magnetisierungskurven der Kobalt-Palladiumlegierungen<sup>3)</sup>. Das Kobalt tritt bei Zimmertemperatur in einer hexagonalen  $\alpha$ -Form auf, die bei  $440^{\circ}$  in eine kubische  $\beta$ -Form übergeht. Die  $\alpha$ -Form ist magnetisch schwer zu sättigen, die  $\beta$ -Form leicht. Die Umwandlungstemperatur tritt deutlich hervor, ebenso die Curie-Temperatur, bei der der Ferromagnetismus verschwindet. Man kann auf diese Weise die Änderung der Umwandlungs- und Curie-Temperatur mit der Konzentration verfolgen, und aus dem stetigen Verlauf der Kurve der Curie-Temperaturen den Schluß ziehen, daß in den

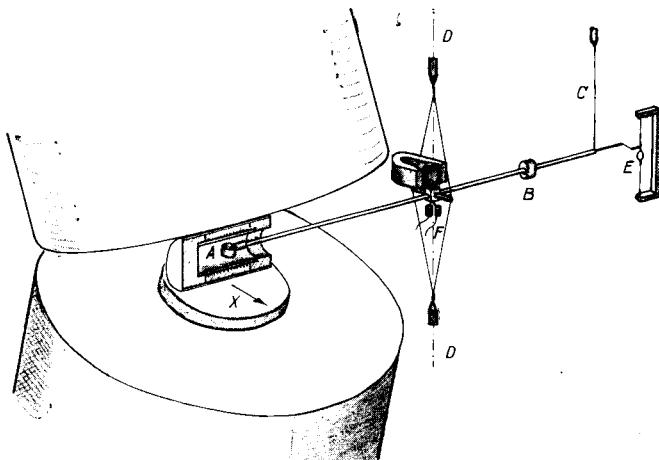


Abb. 8. Schema der Meßanordnung für Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur.

homogenen Mischkristallen (s. Abb. 7), die aus der Schmelze erstarren<sup>4)</sup>, oberhalb der Curie-Temperatur keinerlei Umwandlungen eintreten. Man sieht, daß die Curie-Temperatur dicht über 90% Pd bei  $0^{\circ}$  liegt, und wenn man die Kurve bis zum reinen Palladium verlängert, so mündet sie bei etwa  $-200^{\circ}$ . Es ist also nicht unmöglich, daß das Palladium bei sehr tiefer Temperatur ferromagnetisch wird.

Die Aufnahme von solchen Temperatur-Magnetisierungskurven ist magnetometrisch nur bei Legierungen mit ferromagnetischen Phasen möglich. Will man auch paramagnetische oder diamagnetische Legierungen untersuchen, so muß man empfindlichere Methoden anwenden.

Es ist in den letzten Jahren eine Reihe von binären Legierungssystemen magnetisch untersucht, und man hat dabei gefunden, daß, wenn die beiden Komponenten eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden, die atomare Suszeptibilität auf einer stetigen Kurve zwischen den Werten der Komponenten verläuft. Wenn, wie bei Cu-Au, geordnete Verteilungen auftreten, so haben diese eine größere oder auch kleinere Suszeptibilität als die

<sup>2)</sup> Über die theoretischen Grundlagen dieser Methoden wird Herr Vogt berichten, so daß ich mich auf einige eigene Messungen beschränke (vgl. Heft 47 dieser Ztschr. 48, 734 [1935]).

<sup>3)</sup> G. Grube u. O. Winkler, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 52 [1935].

<sup>4)</sup> Kästner, Dissertation Stuttgart 1935.

zugehörigen Mischkristalle mit statistischer Verteilung der Atome im Gitter<sup>5)</sup>. Bisher hat man diese Untersuchungen hauptsächlich bei Zimmertemperatur gemacht. Es ist aber vorauszusehen, daß, ebenso wie bei der Leitfähigkeitsmethode, sehr viel weitergehende Aufschlüsse über die Konstitution der Legierungen zu erlangen sind, wenn die Suszeptibilität der Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt wird, und man dann, ebenso wie die Leitfähigkeitsisothermen, die Isothermen der atomaren oder der spezifischen Suszeptibilität betrachtet. Man braucht für solche Messungen einen starken Elektromagneten und eine Meßmethode, die sehr empfindlich, aber einfach in der Handhabung ist. Dipl.Ing. Winkler hat bei uns eine solche Apparatur entwickelt<sup>6)</sup>.

Die experimentelle Aufgabe besteht darin, die Legierungsprobe von Zimmertemperatur bis auf maximal 1400° zu erhitzten und dabei die Suszeptibilität zu bestimmen. Die schematische Anordnung der Apparatur zeigt Abb. 8.

In der Skizze sind die gegeneinander geneigten Pole des Elektromagneten angedeutet, das Feld geht von oben nach unten und nimmt in der X-Richtung ab. Zwischen den Polen befindet sich der Ofen, in den das Meßsystem hineinragt. In dem Schälchen A aus Quarz oder Sinterkorund liegt die Legierungsprobe. Ist sie diamagnetisch, so wird sie aus dem

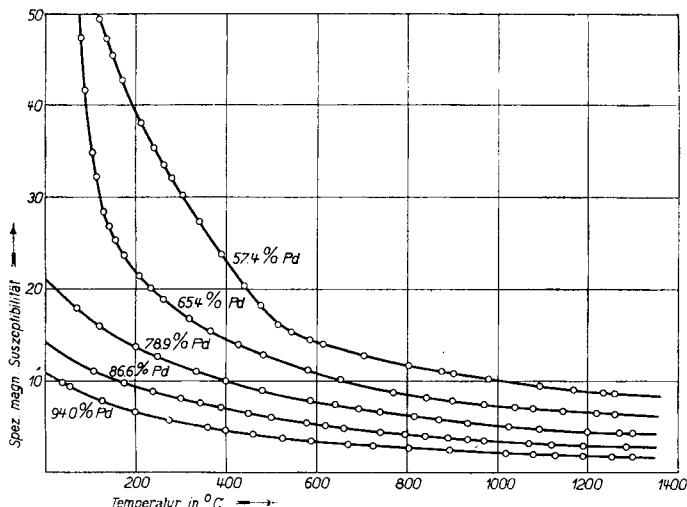


Abb. 9. Temperatur-Suszeptibilitätskurven im System Palladium-Mangan.

Feld herausgetrieben; ist sie paramagnetisch, so wird sie hineingezogen. Das Schälchen ist an einem Porzellanröhren befestigt, das in der Mitte mit vier Fäden und am andern Ende mit einem weiteren Faden aufgehängt ist. Rechts befindet sich ein verschiebbbares Gewicht B, das notwendig ist, um den Aufhängefaden C unter Spannung zu halten. Das Röhrchen mit dem Probekörper und dem Gewicht B kann sich um die Achse D drehen. Dabei wird das Gewicht B angehoben und übt eine Gegenkraft aus. Die Ablenkung wird durch ein Spiegelsystem E gemessen, sie gibt ein Maß für die magnetische Suszeptibilität.

Wir haben eine Nullmethode angewandt.<sup>7)</sup> Zu diesem Zweck ist in der Drehachse D am beweglichen System eine kleine Spule befestigt, die, wie bei einem Milliamperemeter, sich im Spalt eines permanenten Magneten bewegen kann. Schickt man durch die Spule einen Strom, so wird ein Drehmoment ausgeübt, mit dem der Ausschlag kompensiert werden kann.

Die ganze Meßeinrichtung befindet sich in einem vakuumdichten Gehäuse, so daß die Messungen im Vakuum oder in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden können.

Mit der Apparatur wurden bisher nur orientierende Messungen ausgeführt. Abb. 9 zeigt die Temperatur-Suszeptibilitätskurven der Palladium-Mangan-Legierungen zwischen 0 und 50% Mangan.

<sup>5)</sup> H. J. Seemann u. E. Vogt, Ann. Physik 2, 976 [1929].

<sup>6)</sup> Nähere Beschreibung der Apparatur s. G. Grube, Z. Metallkunde 27, 194 [1935].

Unterhalb 500° steigt bei den manganreichen Legierungen die Suszeptibilität außerordentlich an und erreicht Werte, die sehr viel größer sind als die der Komponenten. In diesem Gebiet wird also offenbar eine stark magnetische Phase gebildet.

Mit Hilfe der thermischen Analyse hat Dipl.-Ing. Beyer im Stuttgarter Laboratorium das System Pd—Mn untersucht. Es tritt die intermetallische Verbindung PdMn auf, die nach der Seite des Mangans in begrenztem Umfang, nach der Seite des Palladiums lückenlose Mischkristalle bildet (Abb. 10).

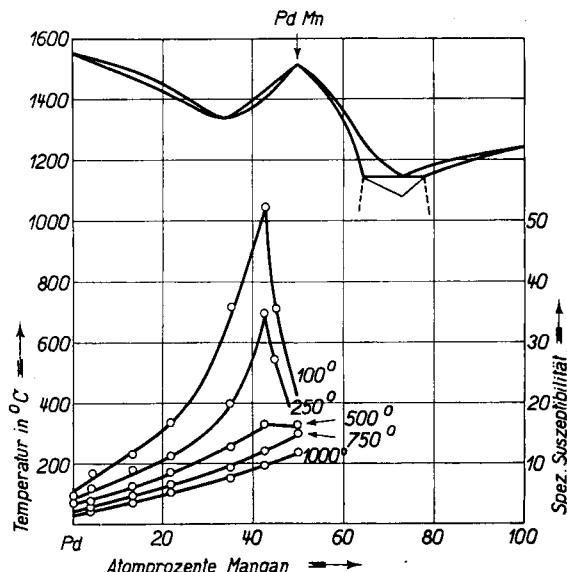


Abb. 10. Zustandsdiagramm und Suszeptibilitäts-Isothermen des Systems Palladium—Mangan nach orientierenden Messungen.

In das Diagramm sind die Isothermen der spezifischen Suszeptibilität eingezeichnet. Diese laufen zwischen 1000 und 500° glatt durch. Unterhalb 500° treten dagegen ausgeprägte Spitzen auf, die darauf hinweisen, daß hier eine neue Phase mit anderen magnetischen Eigenschaften auftritt. Die nähere Untersuchung wird die genaue Zusammensetzung dieser Phase und ihre Temperaturgrenzen ergeben.

Diese Methode, die Suszeptibilität der Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen, wird ohne Zweifel in vielen Fällen bei der Konstitutionsforschung mit bestem Erfolge anwendbar sein. Sie ist insofern viel

Me/Hg	6/1	3/1	5/2	3/2	2/1	1/1	7/8	3/4	1/2	1/3	2/7	5/8	1/4	2/9	1/6	1/9	1/10
Li	165	375			375	590			340	235							
Na		35	66	119		212	222		354			156					
K						178			279	204			173		70		
Rb							157	170	256		197	194		162	132	67	
Cs							2		208			964		158		73	

Tabelle 1.  
Schmelzpunkte und Formeln der Alkalimercuride.

bequemer als die Leitfähigkeitsmethode, weil man keine Proben bestimmter Form benötigt, und weil man, was bei Edelmetalllegierungen wichtig ist, mit geringen Mengen der Proben auskommt, die vielfach nur Bruchteile eines Grammes zu betragen brauchen.

Soviel über die Meßmethoden, die zum Nachweis der intermetallischen Verbindungen dienen. Und nun einiges über Ergebnisse.

Zwischen Mischkristallen und intermetallischen Verbindungen zu unterscheiden, ist in vielen Fällen nicht leicht.

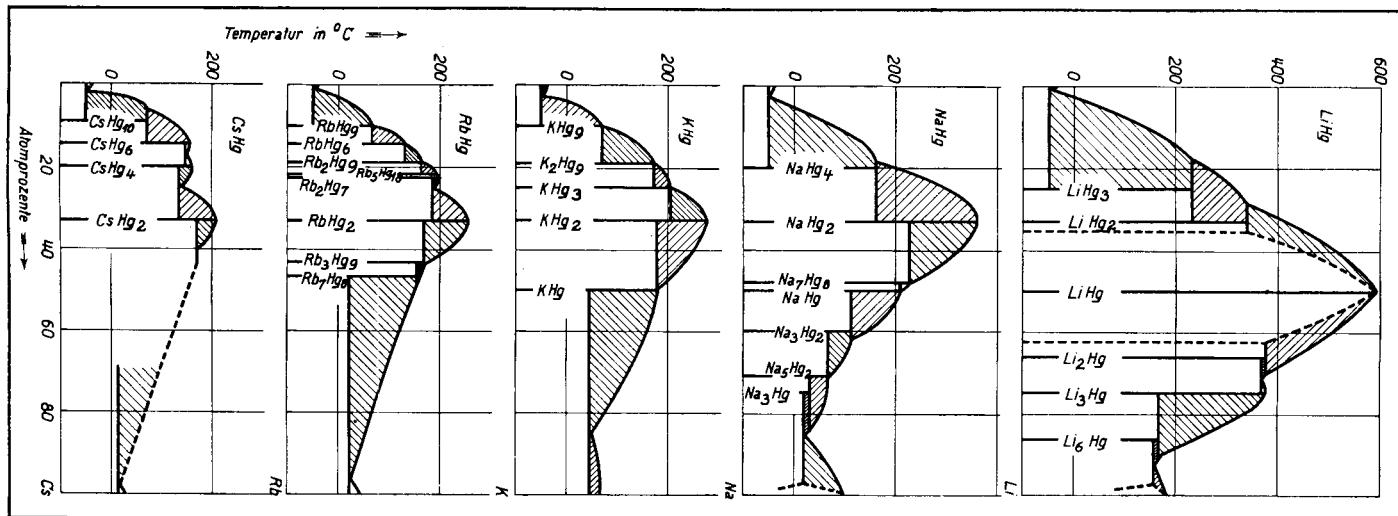


Abb. 11. Zustandsdiagramme der Alkaliamalgame.

Im Sinne der klassischen Chemie wäre eine unzersetzte schmelzende intermetallische Verbindung eine stöchiometrisch zusammengesetzte Kristallart, die in der Reihe der Mischungen der Komponenten bei maximaler Temperatur kristallisiert, die aus einer Schmelze, welche eine der Komponenten im Überschuß enthält, ebenfalls rein sich ausscheidet, und die aus einheitlichen Kristallen besteht.

Kristallarten, die diese Voraussetzung erfüllen, kommen relativ selten vor, sie sind von *Tamman* als singuläre Kristallarten bezeichnet. Von ihnen sollte man auch verlangen, daß etwa ebenso, wie im Kochsalzgitter, eine geordnete Verteilung der Atome im Gitter vorhanden ist. Dieser Fall ist ein Idealfall. Gewöhnlich können die intermetallischen Verbindungen noch einen Überschuß der Komponenten in ihr Gitter in einem weiteren oder engeren Homogenitätsbereich aufnehmen. Andere Kristallarten, z. B. die beim Abkühlen homogener Mischkristalle bei bestimmten Temperaturen auftretenden neuen Phasen haben in manchen Fällen, wie bei Cu<sub>3</sub>Au dasselbe Gitter, aber im Gegensatz zu den Mischkristallen eine geordnete Verteilung der Atome im Gitter, in anderen Fällen, wie bei den vorhin besprochenen Verbindungen Li<sub>3</sub>Cd und LiCd<sub>3</sub>, hat die Verbindung ein anderes Gitter als der zugehörige Mischkristall, aber eine statistische Verteilung der Atome im Gitter. Bei dieser Sachlage hat man vorgeschlagen, alle diese Kristallarten nicht als Verbindungen, sondern als besondere „Phasen“ oder auch als „intermediäre Kristallarten“ zu bezeichnen. Wir wollen der Einfachheit halber alle diese Kristallarten unter dem Namen der intermetallischen Verbindungen behandeln.

Was nun zunächst die Valenz der Metalle in den intermetallischen Verbindungen betrifft, so hat *Tamman* schon frühzeitig darauf hingewiesen, daß das Auftreten von Salzvalenzen in den Formeln der Metallverbindungen als zufällig betrachtet werden kann. Häufig tritt bei solchen Metallpaaren, die zu Verbindungsbildung neigen, eine größere Zahl von Verbindungen auf. Als Beispiel sind in Tab. 1 nach einer Zusammenstellung von *Biltz, Weibke und Eggers*<sup>7)</sup> die Quecksilberverbindungen der Alkalimetalle aufgeführt. Die Tabelle enthält die Schmelztemperaturen der Verbindungen, unzersetzt schmelzende sind umrahmt. Die leichten Alkalimetalle bilden vorzugsweise quecksilberarme, die schweren vorzugsweise quecksilberreiche Verbindungen, so daß also zwischen Li<sub>6</sub>Hg und CsHg<sub>10</sub> die Grenzen liegen. Man sieht das noch deutlicher, wenn man die Diagramme (Abb. 11) vergleicht, wobei auch hervortritt, daß die Schmelzpunkte vergleichbarer Verbindungen mit steigender Ordnungszahl sinken<sup>8)</sup>. Von einer valenzmäßigen Zusammensetzung der Verbindungen ist keine Rede. Man kann jedoch, wie *Zintl*<sup>9)</sup> gezeigt hat,

Zusammensetzung und Konstitution von Magnesiumverbindungen						
I	II	III	IV	V	VI	VII
<i>Echte Metalle</i>		<i>Anionenbildner</i>				
Mg <sub>2</sub> Cu		Mg <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>			MgS	MgCl <sub>2</sub>
MgCu <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>			Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub>		
	Mg <sub>3</sub> Cd	Mg <sub>5</sub> Tl <sub>2</sub>		Mg <sub>3</sub> As <sub>2</sub>		
MgAg	MgCd	Mg <sub>2</sub> Tl	Mg <sub>2</sub> Sn	Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>		
	MgCd <sub>3</sub>	MgTl	Mg <sub>2</sub> Pb	Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>		
<i>Legierungsstrukturen</i>		<i>„Nichtmetallische“ Strukturen</i>				

Tabelle 2.

Lithiumreichste Verbindungen v. Elementen 1-7 Stellen vor den Edelgasen						
I	II	III	IV	V	VI	VII
	LiZn			Li <sub>3</sub> As	Li <sub>2</sub> Se	LiBr
Li <sub>3</sub> Ag	Li <sub>3</sub> Cd		Li <sub>4</sub> Sn	Li <sub>3</sub> Sb	Li <sub>2</sub> Te	LiJ
	Li <sub>6</sub> Hg	Li <sub>4</sub> Tl	Li <sub>4</sub> Pb	Li <sub>3</sub> Bi		
<i>Legierungsphasen</i>		<i>Valenzmäßig zusammengesetzte Verbindg.</i>				

Tabelle 3.

(E. Zintl und G. Brauer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 298 [1935].)

<sup>7)</sup> W. Biltz, F. Weibke u. H. Eggers, Z. anorg. allg. Chem. 219, 127 [1935].

<sup>8)</sup> Verbindungen im System Li-Hg nach G. Grube und W. Wolf, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 675 [1935].

<sup>9)</sup> E. Zintl u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B 21, 140 [1933].

Unedle Komponente	An unedlem Metall reichste Verbindung			
	Hg	Tl	Pb	Bi
Li	6	4	4	3
Na	3	?	4	3
K	1	?	?	3
Mg	?	5	4	3
Ca	?	2	4	?

Tabelle 4. (E. Zintl und G. Brauer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 298 [1935].)

bei den intermetallischen Verbindungen zwei Klassen unterscheiden, die einen sind valenzmäßig zusammengesetzt, die anderen nicht. Dieser Unterschied tritt am deutlichsten hervor bei den Verbindungen des Magnesiums (Tab. 2). Das Magnesium bildet mit den Elementen, die 1 bis 4 Stellen vor den Edelgasen stehen, nur valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen, die in nicht metallischen Strukturen kristallisieren. Die Verbindungen  $Mg_2Sn$  und  $Mg_2Pb$  kristallisieren im Fluoritgitter,  $Mg_3Sb_2$  und  $Mg_3Bi_2$  sind antiisomorph mit den Sesquioxiden der seltenen Erden. Dagegen sind die Verbindungen des Magnesiums mit den Metallen der 1. bis 3. Gruppe meistens nicht valenzmäßig zusammengesetzt, und sie kristallisieren in Legierungsstrukturen. Auch bei den Lithiumlegierungen läßt sich dieselbe Regelmäßigkeit erkennen. Während jedoch das Magnesium mit den Metallen der 4. und 5. Gruppe nur valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen bildet, gibt es bei den Lithiumlegierungen auch andere. So bildet das Lithium mit Blei und Zinn folgende Verbindungen:

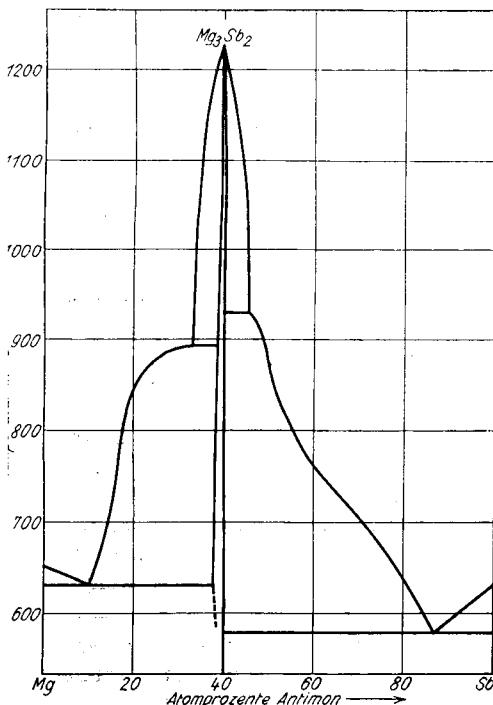


Abb. 12.

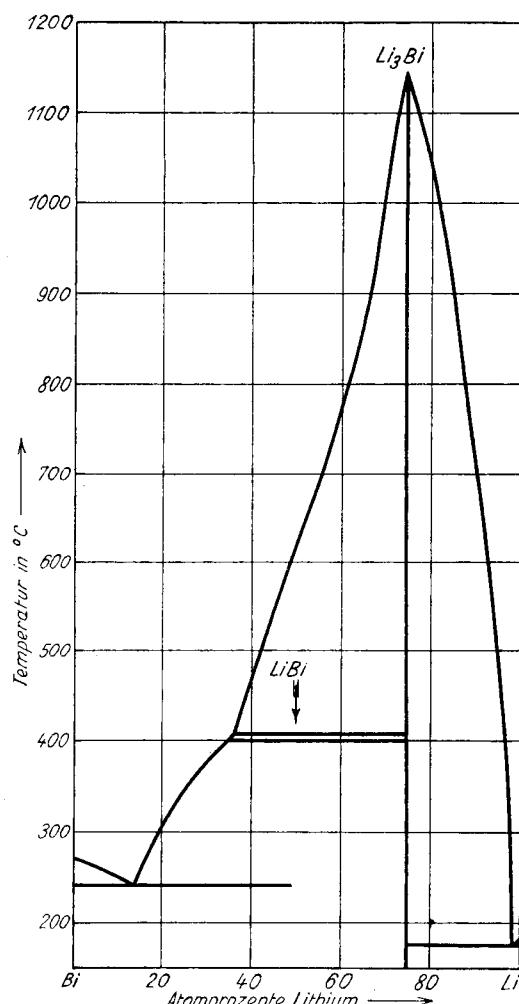


Abb. 13.

$LiPb$ ,  $Li_5Pb_2$ ,  $Li_3Pb$ ,  $Li_1Pb_2$ ,  $Li_4Pb$   
 $LiSn_2$ ,  $LiSn$ ,  $Li_2Sn$ ,  $Li_5Sn_2$ ,  $Li_3Sn_2$ ,  $Li_4Sn$   
und mit Wismut  $LiBi$  und  $Li_3Bi$ .

Es ist hier also jeweils die lithiumreichste Verbindung valenzmäßig zusammengesetzt, und, wie Tabelle 3 zeigt, kann man, wenn man nur diese Verbindung betrachtet, hier wieder an derselben Stelle die Grenze ziehen zwischen den Legierungsphasen und den valenzmäßig zusammengesetzten Verbindungen. Das vorliegende Material reicht noch nicht aus, um zu prüfen, ob diese Regel auch für die Legierungen anderer Metalle gilt. In Tabelle 4 sind die an unedlem Metall reichsten Verbindungen von Li, Na, K, Mg und Ca mit Hg, Tl, Pb und Bi zusammengestellt; soweit die Verbindungen bekannt sind, stimmt auch hier die Regel. Diese valenzmäßig zusammengesetzten Verbindungen sind nun auch nach ihren Eigenschaften typische Übergangsglieder zwischen den heteropolar zusammengesetzten Verbindungen und den Legierungsphasen. Sie sehen zwar noch metallisch aus, sind aber in ihren mechanischen Eigenschaften den Salzen ähnlich. Beim Zusammenschmelzen aus den Komponenten bilden sie sich mit explosionsartiger Heftigkeit unter sehr starker Wärmeentwicklung. Ihre Schmelzpunkte sind ungewöhnlich hoch. Als Beispiele sind in Abb. 12 und 13 die Zustandsdiagramme  $Mg-Sb^{10}$ ) und  $Li-Bi^{11})$  abgebildet.  $Mg_3Sb_2$  schmilzt bei  $1228^\circ$ ,  $Li_3Bi$  bei  $1145^\circ$ , während die Komponenten bei  $271^\circ$  bzw.  $180^\circ$  schmelzen. Eine Mischkristallbildung ist bei  $Li_3Bi$  experimentell nicht nachzuweisen, es ist also eine singuläre Kristallart. Bei der Röntgenuntersuchung von  $Li_3Bi$  kam Zintl<sup>12)</sup> auf Grund der Atomabstände zu dem Schluß, daß  $Li_3Bi$  zweckmäßig als Ionengitter aus positiv geladenen  $Li^+$  und negativen  $Bi^-$  aufzufassen ist.

Zum eindeutigen Nachweis, daß diese Verbindungen Ionen enthalten, fehlt noch die Feststellung, daß sie sich auch im Spannungsgefälle wie Ionengitter verhalten, d. h. sie sollten einen positiven Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit besitzen, und bei Überführungsversuchen eine Ionewanderung zeigen.

Man sieht also, daß auch in die Gruppe der intermetallischen Verbindungen allmählich ein wenig Ordnung kommt. Bei den Verbindungen der unedlen Metalle mit den Metallen der 4. und 5. Gruppe hilft hier die chemische Valenz. Bei den Legierungsphasen kommt diese Ordnung vorzugsweise von der Struktur her. Hier hat sich für bestimmte Gruppen von Legierungen herausgestellt, daß intermediäre Phasen bei solchen Konzentrationen auftreten können, bei denen das Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen der vorhandenen Atome zu der Zahl der Atome stark von der Ganzzahligkeit abweicht (3/2, 21/13, 7/4). [A. 111.]

<sup>10)</sup> G. Grube und R. Bornhak, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 140 [1934].

<sup>11)</sup> G. Grube, H. Vosskühler und H. Schlecht, ebenda 40, 270 [1934].

<sup>12)</sup> E. Zintl und G. Brauer, ebenda 41, 297 [1935].