

## Die Strukturen intermetallischer Phasen.

Von Privatdozent Dr. GUNNAR HÄGG.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Stockholm.

(Eingeg. 27. August 1935.)

Vor allem durch die umfassenden Arbeiten von *Tamman* und seinen Schülern wurde gezeigt, daß in den metallischen Systemen intermetallische Phasen sowohl mit sehr engen als auch mit sehr ausgedehnten Homogenitätsgebieten vorhanden sind. *Tamman* faßte die Phasen mit engen Homogenitätsgebieten als intermetallische Verbindungen auf und versuchte auch diesen Verbindungen bestimmte Formeln zuzuteilen. Die Phasen mit ausgedehnten Homogenitätsgebieten bezeichnete er als feste Lösungen.

Die intermetallischen Verbindungen im Sinne *Tammanns* konnten hauptsächlich nur durch ihre Zusammensetzung charakterisiert werden. Die Zusammensetzung der Phasen verschiedener Systeme zeigte sich aber oft so ungleichartig, daß ausgesprochene Analogien zwischen den Systemen selten nachgewiesen werden konnten. Durch diesen Umstand scheiterten auch in den meisten Fällen die Versuche, die intermetallischen Verbindungen zu systematisieren.

Erst durch die röntgenkristallographischen Methoden wurden tiefere Kenntnisse von der Natur der intermetallischen Phasen erzielt. Vor allem nach der Ausbildung der Pulvermethode durch *Debye* und *Scherrer* haben die Röntgenmethoden die ganze Metallforschung außerordentlich bereichert.

Anfangs wurde noch immer versucht, eine gewisse Phase entweder als intermetallische Verbindung oder als feste Lösung zu charakterisieren, die Entscheidung wurde jedoch immer schwieriger. *Westgren* und *Phragmén*, die sich um die Entwicklung der röntgenographischen Metallforschung außerordentlich verdient machen, versuchten 1925 auf Grund der Regelmäßigkeit in der Gruppierung der verschiedenen Atomarten in bezug aufeinander folgende Definition der intermetallischen Verbindungen zu geben<sup>1)</sup>: „In einer idealen intermetallischen Verbindung sind strukturell gleichwertige Atome chemisch identisch.“ Diese Definition schien zunächst in einer großen Anzahl von Fällen verwendbar zu sein. Später wurden jedoch Beobachtungen gemacht, die damit nicht in Einklang waren. Zum Beispiel wurde von *Westgren* und *Bradley* im System Ag—Al eine Phase gefunden, die nur bei der Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{Al}$  homogen war<sup>2)</sup>. Wegen der einfachen Zusammensetzung und des engen Homogenitätsgebietes konnte diese Phase nur als eine intermetallische Verbindung aufgefaßt werden. Es wurde aber gezeigt, daß sie dieselbe Struktur wie  $\beta$ -Mn besitzt, und diese Analogie kann nur dadurch erklärt werden, daß die Ag- und Al-Atome vollkommen regellos auf den verschiedenen, strukturell ungleichwertigen Punktlagen der  $\beta$ -Mn-Struktur verteilt sind. Gemäß der genannten Definition kann man also  $\text{Ag}_3\text{Al}$  nicht als intermetallische Verbindung ansehen.

Unstimmigkeiten wie diese haben *Westgren* und *Phragmén* veranlaßt, die obige Definition einer intermetallischen Verbindung zu verlassen<sup>3)</sup>. Wahrscheinlich besteht kein grundsätzlicher Unterschied zwischen intermetallischer Verbindung und fester Lösung. Vielmehr sind jetzt zwischen den Grenzfällen, die früher als typische Vertreter der beiden Kategorien bezeichnet wurden, alle Übergänge bekannt. Dieses Verhalten ist auch aus der großen Variation der Breite des Homogenitätsgebietes ersichtlich. In den letzten Arbeiten, die aus Stockholm

stammen, wird daher die Frage Verbindung oder Lösung überhaupt nicht mehr erörtert und als gemeinsame, eindeutige Benennung die Bezeichnung „Phase“ benutzt. Wir werden daher bei der Erörterung der Strukturen intermetallischer Phasen die Begriffe Verbindung und Lösung ebenfalls nicht trennen.

Um das Auftreten der weiten Homogenitätsbereiche und überhaupt die Zusammensetzung und Struktur der intermetallischen Verbindungen verstehen zu können, ist es nützlich, einiges über Aufbauprinzipien vorauszuschicken und an die salzartigen Verbindungen anzuknüpfen. Bei diesen ist die Zusammensetzung eindeutig bestimmt durch die Ladungen der Ionen; eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung wird hier infolgedessen bei unveränderlicher Ladung nicht beobachtet. Die Kristallstruktur ist, abgesehen von den Mengenverhältnissen, bestimmt durch die Größe und die Polarisations-eigenschaften der Ionen. Da in der Mehrzahl der Fälle die Anionen sehr viel größer sind als die Kationen, können wir viele Strukturen als dichteste Kugelpackungen der Anionen beschreiben, in die die Kationen je nach ihren Mengenverhältnissen regelmäßig eingelagert sind.

Bei den metallischen Elementen fallen diese Variationsmöglichkeiten weg; infolgedessen finden wir hier diejenigen Strukturen bei weitem bevorzugt, die geometrisch günstig sind, also dichteste Kugelpackungen (hexagonal und kubisch) sowie das kubisch raumzentrierte Gitter. Nur wenn wir uns den Nichtmetallen nähern, d. h. also, wenn mehr oder weniger gerichtete Einzelbindungen zwischen den Atomen vorhanden sind, dann erhalten wir kompliziertere Strukturen, die dann schließlich wieder zu den Molekülgittern der typischen Nichtmetalle und den Atomgittern der Edelgase überleiten.

Bei den intermetallischen Phasen fehlt ein so eindeutig regulierendes Prinzip für die Zusammensetzung, wie es die verschiedene Ladung in den Ionengittern darstellt. Denn wenn auch hier elektrochemische Verschiedenheiten vorhanden sind, so kann man doch in den meisten Fällen von der Ausbildung ganz bestimmter Ionenzustände kaum sprechen. Auch die Unterschiede in den Größen und Polarisations-eigenschaften der einzelnen Kristallbausteine sind hier — wenn man von Extremfällen, wie z. B. Verbindungen der Alkalimetalle absieht — kleiner als bei den Ionenverbindungen, und damit fallen Strukturen weg, die nur bei starken Größenunterschieden der Bausteine möglich sind, wie Kochsalz- oder Zinkblende- und ähnliche Gitter. Infolgedessen wird verständlich, daß wir die bei den Metallen häufigsten Strukturen (dichteste Kugelpackung und kubisch raumzentriertes Gitter) auch hier sehr oft finden. Ferner gibt es aber, wie später im einzelnen zu besprechen sein wird, einige für intermetallische Verbindungen typische Strukturen, die zeigen, daß auch hier Einflüsse vorhanden sein müssen, die die Zusammensetzung und die Struktur in ganz bestimmter Weise beeinflussen. Diese Einflüsse zu erkennen, ist eine der wichtigsten Aufgaben der Erforschung der intermetallischen Verbindungen. Im einzelnen übersehen wir sie noch nicht. Der Bericht über die Struktur intermetallischer Phasen muß sich daher zur Zeit noch darauf beschränken, die Strukturanalogien herauszuarbeiten und so das Material für eine Erforschung dieser Ordnungsprinzipien unter einheitlichen Gesichtspunkten zu ordnen.

Ehe wir an diese Betrachtungen im einzelnen gehen, ist noch eine Vorbemerkung notwendig, wie auf Grund der eben ausgeführten Betrachtungen die Ausbildung fester

<sup>1)</sup> A. Westgren u. G. Phragmén, Philos. Mag. J. Sci. [6] 50, 31 [1925].

<sup>2)</sup> A. Westgren u. A. J. Bradley, Philos. Mag. J. Sci. [7] 6, 280 [1928].

<sup>3)</sup> A. Westgren, diese Ztschr. 45, 33 [1932].

Lösungen zu erklären ist. Es ergibt sich ohne weiteres, daß das Auftreten fester Lösungen damit zusammenhängt, daß in intermetallischen Phasen Ladungsunterschiede wenig ausgeprägt sind, und daß daher eine Variation in der Zusammensetzung einer Phase auf die Ladungsverteilung im Gitter keinen großen Einfluß hat.

Sind überdies die Unterschiede in den Größenverhältnissen der Atome nicht groß, so kommen wir zu den sogenannten Substitutionslösungen, in denen Atome einer Art durch Atome anderer Art ersetzt werden. Nach *Goldschmidt* ist dies im allgemeinen nur möglich, wenn der Radienunterschied nicht mehr als 15% des kleineren Radius beträgt.

Bestehen größere Dimensionsunterschiede, so wird eine zweite Klasse von festen Lösungen möglich, bei denen die Zahl der größeren Atome in der Elementarzelle unverändert bleibt, die der kleineren Atome, die in den Zwischenräumen angeordnet sind, hingegen variiert. Wegen der großen Dimensionsunterschiede, die zur Ausbildung derartiger Gitter notwendig sind, findet man diese Lösungsart nicht in typisch intermetallischen Phasen, wohl aber in solchen metallartigen Systemen, die aus einem Metall und einem Metalloid aufgebaut sind.

Einfache Strukturen der intermetallischen Phasen findet man sehr oft bei den Legierungen zwischen **Kupfer, Silber, Gold und den Übergangsmetallen**. Hier findet man sehr häufig Phasen mit großen Homogenitätsgebieten, die kubische oder hexagonale dichteste Kugelpackung oder kubisch raumzentrierte Gitter besitzen. Im klassischen Sinne zeigen also diese Systeme typische feste Lösungen und seltener intermetallische Verbindungen.

Wir verlassen diese Systeme und gehen zu den Systemen von **Kupfer, Silber, Gold sowie den Übergangsmetallen mit Metallen der B-Untergruppen** des Periodischen Systems über. (Der Einfachheit halber werden im folgenden auch Beryllium und die Elemente der Reihe Magnesium—Schwefel zu den Elementen der B-Untergruppen gezählt.)

Auf mikroskopische Untersuchungen gestützt, hatte *Hume-Rothery* 1926 vermutet, daß die  $\beta$ -Phasen der kupferhaltigen Systeme Cu—Zn, Cu—Al und Cu—Sn analog gebaut sind<sup>4)</sup>. Allerdings ist die Zusammensetzung der  $\beta$ -Phasen in den drei Systemen nicht dieselbe, sie entspricht vielmehr annähernd den Formeln CuZn, Cu<sub>3</sub>Al und Cu<sub>5</sub>Sn. *Hume-Rothery* nahm daher an, daß für die Ausbildung der vermuteten gemeinsamen Struktur der  $\beta$ -Phasen die Anwesenheit einer bestimmten Zahl von Valenzelektronen pro Atom ausschlaggebend ist. Diese sogenannte Valenzelektronenkonzentration erwies sich nämlich für alle drei  $\beta$ -Phasen als 3:2.

Zu derselben Zeit hatten *Westgren* und *Phragmén* unabhängig von *Hume-Rothery* eine charakteristische Valenzelektronenkonzentration auch für die auf die  $\beta$ -Phasen folgenden  $\gamma$ -Phasen gefunden<sup>5)</sup>. Auch bestätigten die Röntgenuntersuchungen von *Westgren* und *Phragmén* im großen und ganzen die Annahme von *Hume-Rothery*, daß die  $\beta$ -Phasen analoge Strukturen besitzen. Die Atome der drei  $\beta$ -Phasen sind nämlich alle auf den Punktlagen eines kubisch raumzentrierten Gitters verteilt. Nur ist die gegenseitige Verteilung von den zwei Atomarten in den drei Fällen verschieden. In  $\beta$ -Cu-Zn entsprechen die Atomlagen bei Zimmertemperatur einer CsCl-Struktur. In  $\beta$ -Cu-Al wird durch die regelmäßige Verteilung der Atome eine „Überstruktur“ mit Verdoppelung der Kantenlänge des Elementarkubus gebildet. In  $\beta$ -Cu-Sn endlich sind die Atome regellos auf den verschiedenen Punktlagen verteilt.

<sup>4)</sup> W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals 85, 313 [1926].

<sup>5)</sup> A. Westgren u. G. Phragmén, Z. Metallkunde 18, 279 [1926].

Auch für die  $\gamma$ -Phasen wurden Photogramme erhalten, die auf untereinander sehr ähnliche Strukturen deuten. Die Elementarzelle ist kubisch und enthält 52 Atome oder ein Vielfaches davon. Die  $\gamma$ -Cu-Sn-Phase besitzt ein sehr enges Homogenitätsgebiet bei der Zusammensetzung Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub>, und *Westgren* und *Phragmén* vermuteten, daß die dieser Zusammensetzung entsprechende Valenzelektronenkonzentration von 21:13 für die  $\gamma$ -Phasen charakteristisch ist. Die entsprechenden Cu-Zn- und Cu-Al-Phasen besitzen diese Valenzelektronenkonzentration bei den Zusammensetzungen Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> bzw. Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, die ebenfalls innerhalb der Homogenitätsgebiete der Phasen liegen. Die eingehende Strukturaufnahme beider Phasen durch *Bradley* und *Thewlis* ergab dann in der Tat, daß gerade diese Zusammensetzungen für diese beiden Phasen grundlegend sind<sup>6)</sup>.

So sehr die Bedeutung der genannten Valenzelektronenkonzentrationen für die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strukturen zu betonen ist, so ist doch andererseits darauf hinzuweisen, daß es sich hier durchaus nicht immer um besonders enge Homogenitätsbereiche der entsprechenden Zusammensetzung handelt. Vielmehr sind auch hier durch Substitutionslösung die Homogenitätsgebiete oft ausgebreitet; aber in den meisten Fällen liegen die charakteristischen Valenzelektronenkonzentrationen in oder sehr nahe dem Homogenitätsgebiet.

Wie schon bei den  $\beta$ -Phasen erwähnt wurde, sind die entsprechenden Strukturen in verschiedenen Systemen nicht immer vollkommen identisch. Die Punktlagen sind gemeinsam, aber die Verteilung der Atome auf diese Lagen ist — wegen der verschiedenen Zusammensetzungen! — verschieden. Wie bei den  $\beta$ -Phasen, kommen daher auch bei den  $\gamma$ -Phasen verschiedene Überstrukturen vor. Diese Erscheinung, daß ein gewisser Strukturtypus nur von den Punktlagen des ganzen Gitters und nicht immer von der Verteilung der Atome auf diese Lagen bedingt ist, scheint eine für metallische Phasen besonders charakteristische Eigenschaft zu sein.

Die röntgenographische Untersuchung von Systemen von Kupfer, Silber und Gold mit anderen Metallen der B-Untergruppen ergab in vielen Fällen neue Repräsentanten der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strukturen. Ausnahmen und Unregelmäßigkeiten, die dabei gefunden wurden, zeigten jedoch, daß die Regel von *Hume-Rothery* bei diesen Systemen nicht allgemein gültig ist. In mehreren Fällen fehlt z. B. bei einer von den charakteristischen Valenzelektronenkonzentrationen jede homogene Phase.

Gelegentlich tritt bei diesen Systemen an Stelle der kubischraumzentrierten  $\beta$ -Phase die  $\beta$ -Mangan-Struktur. So existiert z. B. im System Silber—Aluminium bei der Valenzelektronenkonzentration 3:2, d. h. also bei der Zusammensetzung Ag<sub>3</sub>Al eine Phase mit  $\beta$ -Mn-Struktur<sup>7)</sup>. Das gleiche ist z. B. bei den Phasen Au<sub>3</sub>Al und Cu<sub>5</sub>Si<sup>8)</sup> der Fall. Die vollständige Übereinstimmung der Linienintensitäten in den Photogrammen dieser Phasen mit denen von  $\beta$ -Mn zeigt, daß die verschiedenen Atomarten immer regellos auf den Punktlagen des  $\beta$ -Mn-Gitters verteilt sind. Daß die  $\beta$ -Mn-Struktur bei der Valenzelektronenkonzentration 3:2 auftritt, deutet auf einen Zusammenhang zwischen dieser Struktur und der kubisch raumzentrierten Struktur der  $\beta$ -Phasen. Dieser Zusammenhang kommt wohl auch darin zum Ausdruck, daß die Nachbarelemente von Mangan, Chrom und Eisen kubisch raumzentrierte Struktur besitzen.

Den Einfluß der Valenzelektronenkonzentration findet man auch in vielen Systemen von **Übergangsmetallen**

<sup>6)</sup> A. J. Bradley u. J. Thewlis, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 112, 678 [1926]; A. J. Bradley, Philos. Mag. J. Sci. [7] 6, 878 [1928].

<sup>7)</sup> A. Westgren u. A. J. Bradley, Philos. Mag. J. Sci. [7] 6, 280 [1928].

<sup>8)</sup> S. Arrhenius u. A. Westgren, Z. physik. Chem. Abt. B 14, 66 [1931].

**mit Metallen der B-Untergruppen.** So wurde die  $\beta$ -Struktur bei den Phasen MnAl, FeAl, CoAl und NiAl gefunden. Ferner sind in solchen Systemen, besonders durch die Untersuchungen von *Ekman*, auch zahlreiche Repräsentanten der  $\gamma$ -Struktur gefunden worden<sup>9)</sup>. *Ekman* untersuchte die Systeme von Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt mit Zn und Cd und fand in allen Fällen eine  $\gamma$ -Struktur bei einer Zusammensetzung, die der Formel  $T_5B_{21}$  entspricht ( $T$  = Übergangsmetall, B = Metall einer B-Untergruppe). Um bei diesen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strukturen die Valenzelektronenkonzentrationen 3:2 bzw. 21:13 zu erhalten, muß man immer die Übergangsmetalle als nullwertig ansehen. Man müßte demnach annehmen, daß in diesen Phasen die Atome der Übergangsmetalle wegen der Elektronendefekte in den inneren Niveaus eine so starke Ionisierungsarbeit erfordern, daß sie als nullwertig auftreten. Die im Gitter frei beweglichen Elektronen würden demgemäß nur von den B-Metallen herrühren<sup>10)</sup>.

Hier nach ist klar, daß die Regeln von *Hume-Rothery* über den Zusammenhang zwischen Valenzelektronenkonzentration und Struktur einer intermetallischen Phase nicht streng gelten. Vor allem sind sie offenbar auf Systeme von Cu, Ag, Au und Übergangsmetallen mit Metallen der B-Untergruppen beschränkt, aber auch in diesen Systemen kommen Ausnahmen sehr oft vor.

Trotz dieser Ausnahmen und Unregelmäßigkeiten sind aber die Regeln von *Hume-Rothery* als einer der wichtigsten Beiträge zu der modernen Metallchemie anzusehen. Die Versuche, eine Erklärung der Regeln zu geben, waren lange erfolglos. Kürzlich hat aber *Jones* durch Diskussion der Elektronenbesetzung im Blochschen k-Raum eine theoretische Deutung gegeben, die sehr aussichtsvoll scheint<sup>11)</sup>.

Geht man von den Metallen der B-Gruppen zu den Nichtmetallen über, so ist auffallend, wie oft die **Übergangselemente mit Metalloiden** metallartige Phasen bilden. Legiert man z. B. die typischen Übergangsmetalle mit den halbmetallischen oder nichtmetallischen Gliedern der B-Untergruppen (mit Ausnahme der Halogene!), so bekommt man in den meisten Fällen metallartige Phasen. Sie können zwar nicht als intermetallische Phasen im engeren Sinne bezeichnet werden, müssen aber doch in diesem Zusammenhang behandelt werden.

Bei diesen Phasen ist sicherlich die Bindung nicht mehr typisch metallisch, sie zeigt Ähnlichkeiten sowohl mit der salzartigen, heteropolaren Bindung als auch mit der homöopolaren Bindung. Als typischer und am meisten verbreiteter Vertreter der Strukturtypen solcher Phasen ist der Nickelarsenidtyp anzusehen, der in beinahe 40 Systemen gefunden worden ist.

Bei diesen Strukturen bestehen oft so große Unterschiede zwischen den Dimensionen der Gitterbausteine, daß Zwischenraumlösungen vorkommen können. Im System Fe—Sb existiert z. B. eine Phase mit NiAs-Struktur, die aber nicht bei der Zusammensetzung FeSb homogen ist<sup>12)</sup>. Die Phase ist vielmehr nur bei einem Überschuß an Fe stabil; dieser wird erreicht durch Einlagerung von Fe-Atomen in den Zwischenräumen des FeSb-Gitters. Durch die Annahme einer Zwischenraumlösung, die am bequemsten als Subtraktionslösung aufgefaßt wird, können auch die Zusammenhänge zwischen FeS und Magnetkies erklärt

<sup>9)</sup> W. Ekman, Z. physik. Chem. Abt. B **12**, 57 [1931].

<sup>10)</sup> Bei Mischkristallen von Fe, Co usw. mit Cu, Au u. ä. ist das jedoch sicher nicht der Fall; vgl. dazu den Bericht von E. Vogt. Man darf aber auch nicht ohne weiteres annehmen, daß die Metallpartikel in beiden Fällen in den gleichen Ladungszuständen sind.

<sup>11)</sup> H. Jones, Proc. Roy. Soc., London, A, **144**, 225 [1934]; vgl. auch U. Dehlinger, Z. Physik **94**, 231 [1935].

<sup>12)</sup> G. Hägg, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 7, Nr. 1 [1929].

werden<sup>13)</sup>. FeS und Magnetkies gehören derselben Phase mit variablem S-Gehalt an. Bei der Zusammensetzung FeS besitzt diese (abgesehen von einer Überstruktur) NiAs-Struktur mit je zwei Atomen Fe und S in der Elementarzelle. Bei Steigerung des S-Gehaltes werden einzelne der ursprünglich von Fe-Atomen besetzten Lagen leer, während das S-Gitter unverändert bleibt. Beim Magnetkies liegt also ein NiAs-Gitter mit Leerstellen im Fe-Gitter vor. Analoge Verhältnisse herrschen bei einer gleichartigen Phase im System Fe—Se<sup>14)</sup>. Es ist möglich, daß man in diesen letztgenannten Phasen in gewissen Beziehungen Ionenbindungen anzunehmen hat und daß die Aufnahme von S bzw. Se über die Formel  $FeX$  hinaus mit einem Übergang einzelner Ferroionen in Ferriionen verbunden ist.

Eine wichtige Klasse von metallischen Phasen findet man in den Systemen zwischen **Übergangsmetallen und kleinatomigen Metalloiden** wie H, B, C und N<sup>15)</sup>. Alle hierhergehörenden Phasen scheinen typisch metallische Eigenschaften zu besitzen. Wenn in diesen metallischen Phasen die Metalloidatome genügend klein im Verhältnis zu den Metallatomen sind, so entstehen immer Strukturen, die als Einlagerungen von Metalloidatomen in den Zwischenräumen von sehr einfachen Metallatomgittern angesehen werden können. Sie sind daher als „Einlagerungsstrukturen“ bezeichnet worden.

Die Phasen mit Einlagerungsstrukturen sind meistens in der Nähe der Zusammensetzungen  $T_4X$ ,  $T_2X$ ,  $TX$  und  $TX_2$  ( $T$  = Übergangsmetall, X = kleinatomiges Metalloid) homogen. Von diesen zeigen besonders die  $T_2X$ -Phasen oft breite Homogenitätsgebiete. Am häufigsten sind die Phasen  $T_2X$  und  $TX$ , sie wurden bei allen Systemen gefunden, bei denen bei den entsprechenden Zusammensetzungen Untersuchungen vorliegen.

Bei diesen Phasen können die Metallatomgitter vier Typen zugezählt werden. Es sind dies die kubische und die hexagonale dichteste Kugelpackung, das kubisch raumzentrierte Gitter und das einfache hexagonale Gitter. Es ist bemerkenswert, daß die drei ersten dieser Typen die für reine Metalle weitaus gewöhnlichsten Gittertypen sind. Bei den normalen Einlagerungsstrukturen werden die Metalloidatome in den Zwischenräumen dieser Gitter eingelagert.

Sind die Metalloidatome im Verhältnis zu den Metallatomen zu groß, um solche Einlagerungsstrukturen zu bilden, so entstehen kompliziertere Strukturen. Hierher gehören z. B. der Zementit,  $Fe_3C$ , und die übrigen Carbide, die in den verschiedenen legierten Stählen vorkommen. Mehrere von diesen komplizierten Strukturen sind in den letzten Jahren von *Westgren* bestimmt worden<sup>16)</sup>.

Als letztes Beispiel der verschiedenen Strukturanalogenien der metallischen Phasen, die durch die Röntgenuntersuchungen gefunden worden sind, seien die sehr wichtigen Untersuchungen von *Zintl* und Mitarbeitern erwähnt<sup>17)</sup>. *Zintl* hat vor allem Phasen von **Alkalimetallen oder alkalischen Erdmetallen mit Metallen der B-Untergruppen oder Übergangsmetallen** untersucht. In diesen Phasen mit unedlen Komponenten scheint die Valenzelektronenkonzentration von keiner Bedeutung für die Struktur zu sein. Vielmehr besteht hier offenbar ein enger Zusammenhang zwischen Struktur und stöchiometrischer Zusammensetzung. So fand z. B. *Zintl* für die Phasen  $LiAg$ ,  $LiHg$ ,  $LiTl$ ,  $MgTl$ ,  $CaTl$  und  $SrTl$  eine  $CsCl$ -Struktur,

<sup>13)</sup> G. Hägg u. I. Sucksdorff, Z. physik. Chem. Abt. B **22**, 444 [1933].

<sup>14)</sup> G. Hägg u. A. L. Kindström, ebenda **22**, 453 [1933].

<sup>15)</sup> G. Hägg, ebenda **12**, 33 [1931].

<sup>16)</sup> Vgl. z. B. A. Westgren, Jernkontorets Ann. **116**, 457 [1932]; **117**, 1, 501 [1933].

<sup>17)</sup> E. Zintl u. Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. B **16**, 195 [1932]; **20**, 245, 272 [1932].

Weiter ermittelte *Zintl* für  $\text{NaTl}$ ,  $\text{LiZn}$ ,  $\text{LiCd}$ ,  $\text{LiGa}$ ,  $\text{LiIn}$ ,  $\text{NaIn}$  eine gemeinsame Struktur anderer Art.

Bei den eben genannten Verbindungen mit  $\text{CsCl}$ -Struktur liegt zwar dieselbe Struktur vor, wie bei den  $\beta$ -Phasen mit der Valenzelektronenkonzentration 3:2, jedoch dürfte mit diesen sonst ebensowenig eine Ähnlichkeit bestehen wie mit dem salzartigen  $\text{CsCl}$  selbst.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß *Perlitz* im System  $\text{Ag-Li}$  eine typische  $\gamma$ -Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{Li}_{10}$  nachgewiesen hat<sup>18)</sup>. Hier kann von einer Valenzelektronenkonzentration von 21:13 nicht die Rede sein. Diese Phase ist ein weiteres Beispiel dafür, daß die Regel von *Hume-Rothery* für die Alkali- und Erdalkalimetall enthaltenden Systeme nicht zutrifft. Vielmehr ist in diesen und anderen Strukturen, die hier nicht besprochen werden können, nicht die Valenzelektronenkonzentration, sondern die stöchiometrische Zusammensetzung für die Ausbildung der Struktur maßgebend.

In vielen Fällen hat *Zintl* die Alkaliverbindungen durch Mischen von Lösungen des Alkalimetalls und des entsprechenden Metalljodids in flüssigem Ammoniak dargestellt. In dieser Weise hergestellte Verbindungen des Natriums mit Elementen, die eine bis vier Stellen vor den Edelgasen stehen, sind meist in Ammoniak leicht löslich, wobei die Lösungen außerordentlich intensive Farben besitzen. Diese Verbindungen haben häufig eine ganz andere Zusammensetzung als die entsprechenden Verbindungen aus der Schmelze und zeigen alle den Bautypus der Poly-

<sup>18)</sup> *H. Perlitz*, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 86, 155 [1933].

halogenide und Polysulfide<sup>19)</sup>. Ihre Lösungen in flüssigem Ammoniak leiten den elektrischen Strom; für die Lösung der Verbindung  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  in Ammoniak konnte auch die Gültigkeit des *Faradayschen* Gesetzes gezeigt werden. *Zintl* sieht darum diese Verbindungen als salzartig an und hat für sie die Bezeichnung „*polyanionige Salze*“ vorgeschlagen. Dies gilt jedoch nur für die in den Ammoniaklösungen vorhandenen Ammoniakate der polyanionigen Salze, die von *Zintl* auch in festem Zustand erhalten wurden. Die Ammoniak-Anlagerung stabilisiert die salzartigen Verbindungen; bei Entfernung des Ammoniaks entstehen Legierungsphasen gleicher Zusammensetzung. Es liegen somit sehr interessante Übergänge zwischen salzartigen und intermetallischen Verbindungen vor.

In scharfem Gegensatz zu den Elementen, die eine bis vier Stellen vor den Edelgasen stehen, bilden die Metalle, die fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen stehen, mit Natrium in Ammoniak keine salzartig gebauten löslichen Verbindungen, sondern unmittelbar unlösliche ammoniakfreie Legierungsphasen mit Atomgittern.

Als Schluß wird eine Übersicht der Eigenschaften der verschiedenen metallischen Phasen gegeben. Die Tabelle bedarf keiner Erläuterungen, aber es muß hervorgehoben werden, daß sie außerordentlich schematisch ist. Insbesondere muß erwähnt werden, daß die Grenze zwischen Beginn und Ende der B-Reihen nicht definiert ist, und daß der Übergang zwischen den Eigenschaften oft stufenweise erfolgt.

<sup>19)</sup> *E. Zintl* u. Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. A 154, 1, 47 [1931].

#### Schematische Übersicht der Eigenschaften metallischer Phasen.

A	T	G	B		X
			Beginn der Reihen	Ende der Reihen	
A	Unvollständig untersucht	Unvollständig untersucht	Strukturen wie $\text{LiAg}$ , $\text{LiHg}$ , $\text{CaPb}_3$ , die von der Zusammensetzung abhängig sind	Nichtmetallisch	Nichtmetallisch
T	Oft einfache Strukturen mit großen Homogenitäts-Gebieten, z. T. mit Überstrukturen	G	Regel von <i>H.-R.</i> nicht selten erfüllt, wobei T nullwertig	NiAs-Strukturen u. a.	Wenn Radienverhältnis $r_X:r_T$ genügend klein: Additionsstruktur, sonst komplizierte Struktur wie z. B. $\text{Fe}_3\text{C}$
			Regel von <i>H.-R.</i> oft erfüllt	Halbleiter	Nichtmetallisch
			Meist komplizierte Strukturen	Nichtmetallisch	Nichtmetallisch
			X		Nichtmetallisch

A = Alkalimetalle und alkalische Erdmetalle  
T = Übergangselemente.  
G = Cu, Ag, Au.  
B = Elemente der B-Untergruppen (ausgenommen Cu, Ag, Au und die Halogene) sowie Be und die Elementreihe Mg-S  
X = Kleinatomige Metalloide (H, B, C, N).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Institute of Metals.

#### Herbsttagung.

Newcastle-upon-Tyne, 9. bis 12. September 1935.

Auf den Herbsttagungen des Institute of Metals wird seit mehreren Jahren außer den üblichen kurzen Referaten einer vorgelegten Arbeit und den diesbezüglichen Diskussionsbeiträgen noch ein einleitender Vortrag von einem besonders geeigneten Fachmann gehalten, der eine zusammenfassende Übersicht über ein aktuelles Thema von allgemeinem Interesse auf dem Gebiet der Metallkunde gibt. Auf der diesjährigen Herbsttagung wurde erstmalig im Anschluß an den einleitenden Vortrag eine umfangreiche Aussprache durchgeführt, die von allen Beteiligten als sehr wertvoll und anregend bezeichnet wurde.

*H. W. Brownsdon*, Birmingham: „Das Erschmelzen von Metallen und dessen Einfluß auf die Qualität.“

Unter Qualität wird hierbei das Vorhandensein ganz bestimmter vom Abnehmer geforderter Eigenschaften der betreffenden Legierung verstanden. Diese Eigenschaften sind in erster Linie von der Zusammensetzung der Legierung abhängig, in zweiter Linie von der Weiterbehandlung des Materials. Die endgültige Zusammensetzung der Legierung wird aber von dem Schmelzprozeß beeinflußt, wobei im Schmelztiegel zahlreiche Reaktionen zwischen dem Einsatz und dessen Verunreinigungen einerseits, dem Tiegelmaterial, den Zuschlägen und der Ofenatmosphäre andererseits stattfinden können.

Es wird ein Überblick gegeben über den Einfluß des Einsatzes, insbesondere hinsichtlich der Frage des Reinheitsgrades und der Art der Verunreinigungen, über den Einfluß der Ofenatmosphäre, sei es Luft, sei es Heizgase, ferner des Tiegelmaterials auf den Schmelzvorgang, über die Vorgänge beim