

## Über Energie- und Raumfragen bei der Bildung intermetallischer Verbindungen\*).

Von Prof. Dr. WILHELM BILTZ.

(Eingeg. 27. August 1935.)

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie; Göttingen, Universität.

Der Zustand elementarer Metalle wird gekennzeichnet durch den Begriff der Einlagerung artgleicher Metallionen in ein Elektronengas, wobei der Ausdruck Elektronen,,gas“ mit den bekannten, notwendigen Vorbehalten anzuwenden ist. Der Salzzustand wird gekennzeichnet durch Elek-

game nicht wiederholt worden. In allerjüngster Zeit hat aber Ölander<sup>3)</sup> aus den Temperaturkoefizienten des Potentials eines aus Thallium und Thallium/Wismut aufgebauten Elementes einen Schluß auf die Bildungswärmen der Legierungen ziehen können.

Das zweite Verfahren benutzt die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes eines Bestandteiles einer Legierung. Der Verfasser hat mit F. Meyer<sup>4)</sup> tensionalytisch das System Cer/Quecksilber untersucht. Eine Isotherme (Abb. 2) erweist durch die ausgeprägte Sprungstelle die Existenz der Verbindung CeHg<sub>4</sub>; der ebenfalls in Abb. 2 dargestellten Abhängigkeit der Quecksilbertension dieser Verbindung von der Temperatur entnimmt man die molekulare Bildungswärme von CeHg<sub>4</sub>, auf feste Reaktionsteilhaber umgerechnet, zu 21 kcal. Die entsprechend begutachtete Amalgamierungswärme von Gold hat einen schwach negativen Wert.

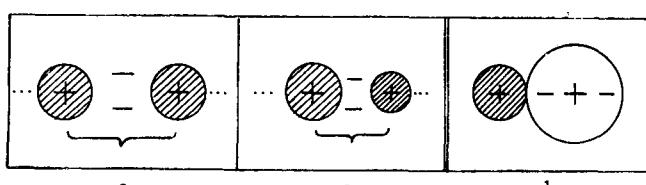


Abb. 1. Grobschematische Darstellung des Elektronenzustandes für  
a) Metall, b) Salz, c) intermetallische Verbindung.

tronenübergang auf eine Partikelart. In Abb. 1a ist der metallische, in Abb. 1b der Salzzustand grobschematisch dargestellt; die Punktreihe links und rechts von den Metallionen in Abb. 1a soll ausdrücken, daß das Schema nur für eine Vielheit von Partikeln Sinn hat, das Fehlen der Punktreihen in Abb. 1b, daß ein Salz auch als einzelnes Molekül zu isolieren ist.

Die Frage ist: Durch welchen Zustand ist eine Legierung, im engeren Sinne eine intermetallische Verbindung gekennzeichnet?

Die Energetik der intermetallischen Verbindungen, als Teil der systematischen Verwandtschaftslehre, und die Raumchemie der intermetallischen Verbindungen, als Teil der allgemeinen Raumchemie der festen Stoffe, können zu dieser Frage Aussagen machen. Allerdings sind, abgesehen von dieser mittelbaren Bedeutung, Energie- und Raumfragen bei Legierungen wohl auch unmittelbar wert, untersucht zu werden. Es ist deshalb eigentlich schade, daß man die Affinität der Metalle zueinander neuerdings zwar häufiger erörtert, daß man aber ihrer Messung selten Interesse entgegengebracht hat, und frühere Affinitätsmessungen, die einzigen, die über einen größeren Bereich ausgeführt wurden, fast unbeachtet blieben. Ich müßte, wenn ich, der Einladung des Herrn Vorsitzenden folgend, hier über Energiefragen bei Legierungen spreche, eigentlich wörtlich das wiederholen, was ich im Jahre 1924 vor derselben Instanz, nämlich der Fachgruppe für anorganische Chemie, auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Rostock bereits gesagt habe<sup>1)</sup>. Der wissenschaftlichen Ökonomie zuliebe möchte ich die früheren energetischen Messungen summarisch behandeln und nur das wenige Neue, das hier hinzukam, etwas ausführlicher.

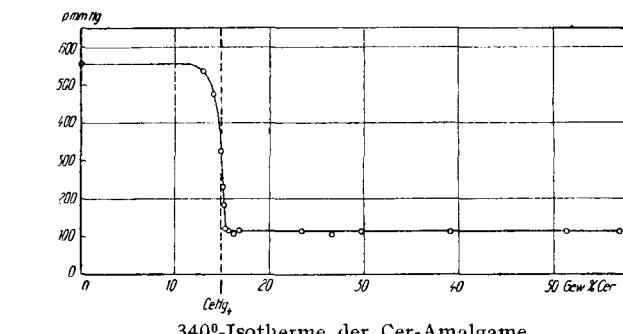
### Energiefragen.

Drei Verfahren der Affinitätsmessung bei Legierungen sind bisher benutzt: Tammann und W. Jander<sup>2)</sup> nahmen 1922 Potentialmessungen an Lösungen von Einzelmetallen und Metallpaaren in Quecksilber vor; die Unterschiede geben die Beständigkeit etwaiger Verbindungen der gelösten Partner; das Verfahren ist für Amal-

\* ) 4) Vorträge zum Thema „Intermetallische Verbindungen“ auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 4. Juli 1935. Die beiden ersten Vorträge von Grube, „Neue Methoden und Ergebnisse über den Nachweis intermetallischer Verbindungen“, und Hägg, „Die Strukturen intermetallischer Phasen“, sind bereits im vorigen Heft veröffentlicht.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 37, 391 [1924].

<sup>2)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 124, 105 [1922].



340°-Isotherme der Cer-Amalgame.

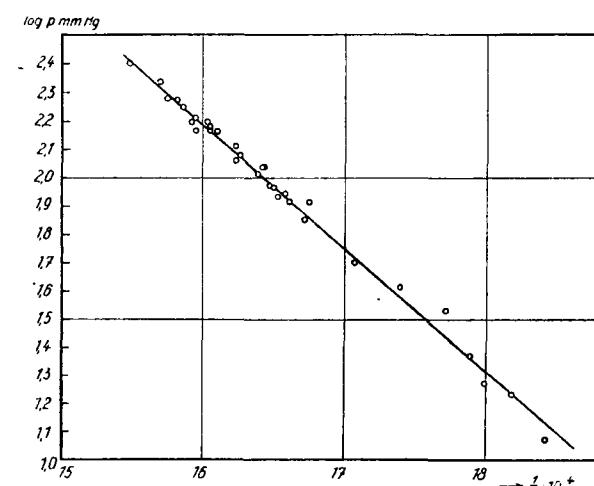


Abb. 2. Logarithmische Tensionskurve der Cer-Amalgame mit 15,3 bis 56,9 % Cer.

Das bisher am häufigsten angewendete Verfahren<sup>5)</sup> ist die calorimetrische Begutachtung der Affinität der Metalle. Diese Affinitätsbegutachtung ist zulässig, weil es sich um kondensierte Systeme handelt und die Temperaturen, bei denen calorimetrisch gemessen wird, vergleichsweise dem absoluten Nullpunkte nicht allzu fern liegen. Für etwa 40 intermetallische Verbindungen sind so

<sup>3)</sup> A. Ölander, Z. physik. Chem. Abt. A 169, 260 [1934].

<sup>4)</sup> W. Biltz u. F. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 176, 23 [1928].

<sup>5)</sup> Eine erste Zusammenfassung findet sich bei W. Biltz, ebenda 134, 37 [1924]. Die neueste Experimentalarbeit über das Thema findet sich bei W. Biltz, G. Rohlfss, H. U. v. Vogel, ebenda 220, 113 [1934].

die Bildungswärmen als Differenzen der Lösungswärmen von Metallgemischen und Metalleigierungen bestimmt worden. Unter den zu beachtenden Forderungen bei diesen Messungen seien folgende genannt:

Erstens handelt es sich um eine sehr genaue Einhaltung der Zusammensetzung der Legierung; denn eine geringe Unsicherheit vermag bei Unedel/Edelmetall-Verbindungen (und gerade diese sind interessant) in Anbetracht der sehr verschiedenen Lösungswärmen der Partner das Ergebnis unter Umständen empfindlich zu falschen.

Zweitens ist das geeignete Lösungsmittel zu suchen; es wurden u. a. Salzsäure, Brom/Bromwasserstoff, Brom/Bromkalium, Ferrichlorid/Salzsäure verwendet. Entschei-

bestimmten Calorimeter an einem Bombenhalter aufgehängt die Glasbombe mit dem Lösungsmittel, der „Substanzkirsche“ aus Glas, und dem oberhalb der Kirsche mit dieser verbundenen Zerschlagekern. Durch einen vertikalen Ruck wird die Kirsche zur Auslösung der Reaktion zertrümmert. Einzelheiten, insbesondere die kleine massive Glaskugel, die vor der Reaktion seitlich liegt, durch den Ruck aber nach unten fällt und die Zertrümmerung der Kirsche erleichtert, sind in Abb. 4 zu sehen. Nach diesem Verfahren wurden besonders Legierungen von Gold mit Zink, Zinn und Antimon untersucht.

Von den Gesamtergebnissen sind folgende zu nennen.

1. Die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen erreichen nennenswerte Beträge von den Größenordnungen, wie wir sie von anderen chemischen Verbindungen kennen. Beispielsweise ist die Bildungswärme von  $\text{Cu}_2\text{Zn}_3$  16 kcal, die von  $\text{NaHg}$  11 kcal.

2. Im Vergleich mit den Bildungswärmen salzartiger Stoffe stehen indessen die der intermetallischen Verbindungen zurück. Es gibt aber kennzeichnende Fälle, in denen intermetallische Verbindungen den salzartigen Verbindungen im Formeltypus und im sonstigen Verhalten ähnlich werden; sehr bezeichnenderweise finden sich hier auch relativ hohe Bildungswärmen. Das Magnesiumstannid,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ , entsteht unter Entbindung von 59 kcal.

3. Die Volumenkontraktion bei der Bildung intermetallischer Verbindungen geht der Bildungswärme keineswegs immer symbiotisch. Dieser Befund verdient Beachtung im Hinblick auf das sogleich abzuhandelnde raumchemische Kapitel. Gelegentlich findet man allerdings bei sehr starken Effekten eine Beziehung; beispielsweise zeichnet sich die Bildung von  $\text{AlCo}$  sowohl durch eine große Energielieferung (32 kcal), wie durch eine starke Raumschwindung (15%) aus. Aber allgemein ist etwas Derartiges nicht, und es ist auch nicht zu erwarten, weil die Raumänderung nur einen Posten des Ausdrückes für die Änderung der freien Energie ausmacht.

4. Eine besonders bemerkenswerte und bisher immer wieder bestätigte Regel betrifft einen Einfluß der Edelart eines Partners auf die Bildungswärme einer Legierung.

**Tabelle 1.**  
**Bildungswärmen fester intermetallischer Verbindungen (kcal)**

$\text{Al}_3\text{Ca}$	51	$\text{Zn}_3\text{Ca}_2$	40	$\text{Sn}_2\text{Na}$	20
$\text{Al}_3\text{Fe}$	25	$\text{Zn}_3\text{Cu}_2$	16	$\text{Sn}_2\text{Au}$	8,5
$\text{Mg}_3\text{Al}_4^*)$	49	$\text{CeAl}_4$	39	$\text{AuZn}$	11
$\text{Mg}_3\text{Ca}_4$	43	$\text{CeHg}_4$	21	$\text{AuSn}$	8
$\text{MgCe}$	13	$\text{NaSn}_2$	20	$\text{HgNa}$	11
$\text{MgCd}$	9	$\text{NaHg}_2$	18	$\text{Hg/Au}$	endotherrn

<sup>\*)</sup> Für den Vergleich ist es belanglos, daß diese Zusammensetzung nicht wie früher angenommen eine Verbindung, sondern ein Gemisch aus zwei Verbindungen  $\text{Mg}_3\text{Al}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  darstellt. Vgl. D. Hanson u. M. L. V. Gayler, J. Inst. Metals 24, 201 [1920].

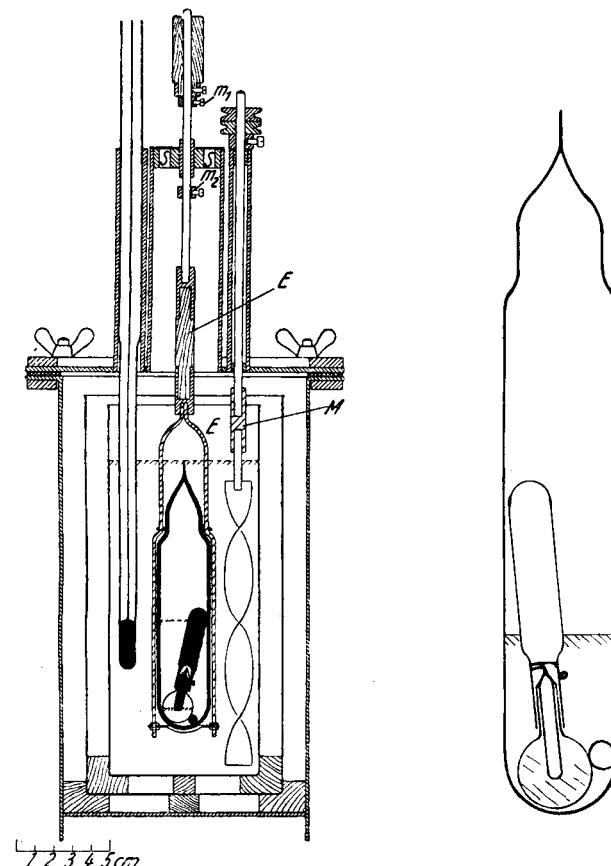


Abb. 3.  
Hochtemperatur-Calorimeter;  
nach Z. anorg. allg. Chem. 220, 119  
[1934]; daselbst Erläuterung der  
Buchstabenbezeichnungen.

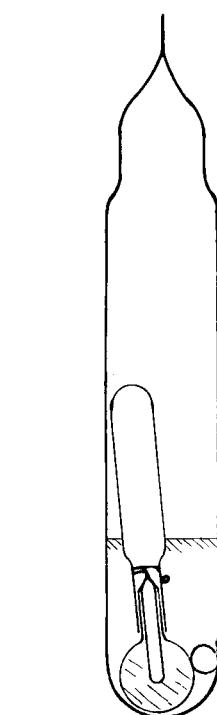


Abb. 4.  
Hochtemperatur-Calorimeter;  
Reaktionsraum.

dend ist, daß die Reaktion einheitlich verläuft; beispielsweise wäre ein Reaktionsweg ungeeignet, der das Metall z. T. unter Entwicklung von Wasserstoff, z. T. ohne eine solche in Lösung führt.

Schließlich handelt es sich um die Lösegeschwindigkeit. Hier fordert entscheidend die Hochtemperatur-Calorimetrie, d. h. ein Messen bei etwa  $100^\circ$  statt bei Zimmertemperatur. Die Hochtemperatur-Calorimetrie in der ursprünglichen Form litt darunter, daß durch Verdampfungsverluste und bei gasentwickelnden Reaktionen durch Wärmefortführung mit dem entweichenden Gas die Korrekturen bisweilen die zu messende Wärmegröße um ein Vielfaches übertrafen. Diese Nachteile werden ausgeschaltet, wenn man die Reaktion in einem geschlossenen Reaktionsraum, einem zugeschmolzenen Druckrohr, vornimmt; die Stoffe und die Energien verbleiben im Calorimeter, und die Bildungswärmen errechnen sich im Prinzip korrekturfrei als Unterschiede der Lösungswärmen von Metallgemischen und Metallverbindungen. Die technische Ausgestaltung des Verfahrens ist in den Abb. 3 und 4 angedeutet. Man sieht in dem für Paraffinöl-Füllung

In Tabelle 1 sind intermetallische Verbindungen von gleichem Formeltypus zusammengestellt, die jeweils einen Partner gemeinsam haben. Wie man beim Vergleich der Bildungswärmen dieser paarweise zusammengehörigen Verbindungen sieht, wird von ein und demselben Vergleichsmetall ein anderes mit um so größerer Affinität gebunden, je unedler dieses ist, z. B. beträgt die Bildungswärme von  $\text{AuZn}$  11 kcal, die von  $\text{AuSn}$  nur 8 kcal. Zu beachten ist, daß unsere Regel nichts über die Absolutwerte aussagt, sondern nur etwas über die Differenzen der Bildungswärmen in Abhängigkeit von den Differenzen der Edelart vergleichbar gebundener Metalle. Der Befund war unerwartet. Denn er erwies auch bei inter-

metallischen Verbindungen einen Einfluß einer Polarität der Partner, wie man ihn seit Berzelius für die Salze als bestimmend kannte. Eben weil ein solcher polarer Gegensatz größeren Ausmaßes zwischen Metallen zu fehlen schien, glaubte man an ein Bestehen intermetallischer Verbindungen zeitweise wohl überhaupt nicht, bis Tammann im ersten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts den Reichtum der intermetallischen Verbindungswelt entdeckte. Wir entnehmen unserer Regel nunmehr das Bestehen eines Einflusses von Polarität und schließen, daß der Elektronenzustand der Einzelmäler bei der Vereinigung zu einer Verbindung eine Änderung erfahren kann. Sicherlich besteht diese Änderung für die echten intermetallischen Verbindungen nicht, wie bei einer Salzbildung, in einem Elektronenübertritt. Eine Vorstellung von der Art der Änderung gibt aber für gewisse Fälle recht eindringlich die raumchemische Untersuchung.

### Zur Raumchemie der intermetallischen Verbindungen.<sup>6)</sup>

Hier ist zunächst an die landläufige Tatsache zu erinnern, daß eine Legierungsbildung im allgemeinen mit einer Kontraktion verbunden ist. Nur in Grenzfällen ist die Schwindung so klein, daß man von einer Atomvolumenadditivität sprechen darf. Dilatationen treten nur in ganz seltenen Ausnahmefällen auf.

Die Auswertung einer großen Zahl pyknometrischer und röntgenographischer Raumbestimmungen hat zu dem Ergebnis geführt, daß die Grundregel der Raumchemie

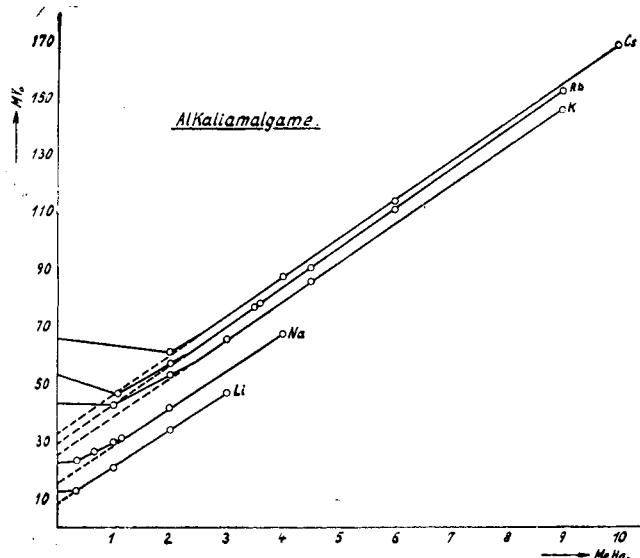


Abb. 5. Molekularvolumina der Alkalimetall-Amalgame verschiedener Zusammensetzung.

der festen Stoffe im Bereich der intermetallischen Verbindungen mit besonders guter Annäherung gilt. Wie diese Grundregel besagt, läßt sich die Raumbeanspruchung eines festen Stoffes angenähert als Summe einzelner Inkremente darstellen, die in sinngemäßer Beziehung zum Zustande der Einzelpartikel der Stoffe stehen. Diese Raumadditivität läßt sich graphisch und rechnerisch erweisen. Als Beispiel für die graphische Darstellung wählen wir die Alkalimetall-Amalgame (Abb. 5); es werden die auf den absoluten Nullpunkt reduzierten Molekularvolumina der Alkalimetalle

<sup>6)</sup> Vgl. das Kapitel in W. Biltz, „Raumchemie der festen Stoffe“, Leipzig 1934 bei L. Voß. Neuere Sonderergebnisse über die Raumchemie der intermetallischen Verbindungen finden sich bei W. Biltz, „Kontraktion der Metalle bei der Bildung intermetallischer Verbindungen“; Vortrag Hauptvers. d. Deutschen Ges. f. Metallkunde, Göttingen 1934, vgl. diese Ztschr. **47**, 588 [1934]. W. Biltz, Fr. Weißke, „Der besondere Zustand der Materie in gewissen Legierungen, raumchemisch betrachtet“, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 321 [1935].

metallmercuride der Zusammensetzung dieser Mercuride zugeordnet; der Quecksilbergehalt ist in der Darstellung durch die X-Werte der allgemeinen Formel  $MeHg_x$  ausgedrückt, wo Me ein Atom Alkalimetall bedeutet. Die Zeichnung liefert gerade Linien, d. h. solche konstanter Steigung, und damit den Nachweis, daß die Raumbeanspruchung der Partner unabhängig ist von den Mengenverhältnissen, nach denen sie sich vereinigen. Die Geraden sind einander parallel, d. h. die Raumbeanspruchung des Quecksilbers ist auch unabhängig von der Artänderung der Partner. Die Steigung liefert den Raumanteil des Quecksilbers, die Schnittpunkte der Geraden mit der Ordinatenachse liefern die Raumanteile der fünf Alkalimetalle. Wie man sieht, sind diese wesentlich kleiner, als die ebenfalls in der Abbildung vermerkten Atomvolumina.

Als Beispiele für eine, selbstverständlich nur in der Form, nicht im Inhalt von der graphischen Auswertung verschiedene rechnerische Ableitung der Inkremente mögen einige Calciumlegierungen dienen. Jede raumchemisch gemessene Einzellegierung liefert eine Bestimmungsgleichung für die zu ermittelnden Raumanteile. Man hat 4 Ca/Ag-Legierungen gemessen. Wir besitzen somit 4 Bestimmungsgleichungen für die beiden gesuchten Inkre-

Tabelle 2.

Bestimmungsgleichungen	Resultate der sechs Kombinationen der vier Gleichungen	
	Ca-Inkrement	Ag-Inkrement
1. $Ca + 4 Ag = 59,0$	1. 2. 18,2	10,2
2. $Ca + 3 Ag = 48,8$	1. 3. 18,8	10,05
3. $Ca + 2 Ag = 38,9$	1. 4. 18,5	10,1
4. $Ca + Ag = 28,6$	2. 3. 19,1	9,9
	2. 4. 18,5	10,1
	3. 4. 18,3	10,3
		18,6
		10,1

mente. In Tab. 2 bedeuten die Elementsymbole nicht, wie sonst, Massen, sondern Räume. Die Kombinationen der 4 Bestimmungsgleichungen ergeben, wie man sieht, als Resultat für das Ca-Inkrement in guter Übereinstimmung  $18,6 \text{ cm}^3$ ; für das Ag-Inkrement, als ebenfalls gutes Mittel

Tabelle 3. Inkremente in Calcium-Legierungen.

Verbindung	Ca-Inkrement	Me-Inkrement
$Au_4Ca$	19,6	9,7
$Au_3Ca$	19,5	9,7
$Au_2Ca$	19,5	9,7
$AuCa_{1,23}$	19,4	9,9
$AuCa_{1,97}$	19,7	10,2
$Ag_4Ca$	18,6	10,1
$Ag_3Ca$	18,5	10,1
$Ag_2Ca$	18,7	10,2
$AgCa$	18,5	10,1
$Pb_3Ca$	18,8	17,0
$PbCa$	18,5	16,9
$PbCa_2$	18,6	17,1
$Zn_{10}Ca$	19,7	8,7
$Zn_4Ca$		
$Tl_3Ca$	18,1	15,9
$TlCa$		
Mittel .....	19	
Atomvolumen ....	25,6	
Ionenvolumen ....	6,5	

$10,1 \text{ cm}^3$ . In Tab. 3 sind die Ergebnisse für 5 verschiedene Legierungsreihen des Calciums angegeben. Man bemerkt die räumliche Individualität der mit dem Calcium vereinigten Partner: das Inkrement für Au ergibt sich zu etwa 9,8, das für Ag, wie soeben, zu etwa 10, das für Pb zu etwa

17 usw. Aber das Ca-Inkrement ergibt sich weitgehend unabhängig vom Partner zu 19<sup>7</sup>), wesentlich kleiner als das Atomvolumen, aber wesentlich größer als die Raumbeanspruchung des Ca-Ions. Hiernach gibt es also für jedes intermetallisch gebundene Metall der Tabelle einen charakteristischen Raumanteil, der weitgehend unabhängig ist von Menge oder Art der Legierungspartner.

Als raumadditiv erwiesen sich auch die unter den Substitutions-Mischkristallen daraufhin geprüften kubisch flächenzentrierten  $\alpha$ -Phasen mit Kupfer, Silber und Gold als Wirkkristalle. Es ist bekannt, daß die Linearabmessung dieser Mischkristalle sich ebenfalls als Summen von Teilstrecken darstellen lassen. Additivität im Linearen und Kubischen schließen sich im vorliegenden Sonderfalle nicht aus, weil, wenn die Strecke  $a$  sich nur um einen relativ kleinen Betrag  $\Delta a$  ändert, beim Übergang zum Kubischen in der Entwicklung von  $(a + \Delta a)^3$  die zweiten und dritten Potenzen von  $\Delta a$  vernachlässigt werden können. Die graphische Prüfung auf Raumadditivität ist in Abb. 6 vorgenommen. Die Konzentrationen sind hier etwas anders als in Abb. 5 aufgetragen, nämlich so, daß die Menge des variierenden Metalles in der Formel  $Cu(Ag, Au)Me_x$  die Abszissenwerte bestimmt. Bei Raumadditivität resultiert, wie man tatsächlich sieht, ein Strahlbüschel, dessen Scheitelpunkt auf der Ordinatenachse das Volumen des Wirtmetalles bestimmt; diese Volumina sind mit den Atomräumen identisch; die Rauminkremente der eingebauten Fremdmetalle stimmen weitgehend mit den Partialräumen überein, die wir soeben aus

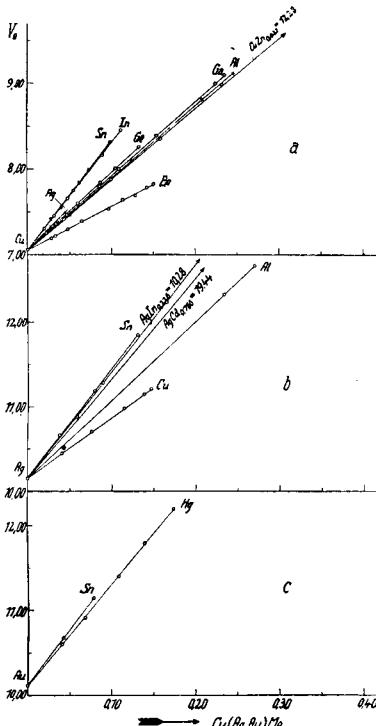


Abb. 6. Volumina von Substitutions-Mischkristallen.

intermetallischen Verbindungen ableiteten. Somit ergibt sich, wie oft, auch hier eine große Ähnlichkeit von Mischkristall und Verbindung, aber keine Wesensgleichheit. Denn hier bestimmt das Kristall-Morphologische in viel höherem Maße die Einzelheiten als dort. Man sieht dies am Beispiel der Beryllium/Kupfer-Mischkristalle. Während nämlich sonst die substituierenden Fremdmetallpartikel wesentlich größer als die Partikel des Wirtgitters sind, und sie demgemäß bei dem Ersetzen der Wirtgitterpartikel eine Kontraktion erfahren, sind die Berylliumpartikel kleiner als die Kupferpartikel; sie füllen den Platz der Kupferpartikel unvollkommen aus; dementsprechend erscheint ein solcher Mischkristall hinsichtlich der Berylliumpartikel aufgeweitet. Bei der Zerstörung der Homogenität solcher Mischkristalle durch Vergütung tritt somit eine Kontraktion ein, wie dies *Masing* fand.

In Tabelle 4 sind einige Raumbeanspruchungswerte in abgerundeten Zahlen umrahmt gegeben; neben diesen Werten finden sich die aus dem Vergleiche dieser Inkre-

<sup>7)</sup> Gewisse Unstimmigkeiten finden sehr einfach ihre Erklärung dahin, daß die Ableitung der Molekularvolumina nicht überall gleich ist; pyknometrische Messungen ergeben im allgemeinen ein größeres scheinbares Volumen als Röntgenmessungen.

Tabelle 4.  
Abgerundete Grenzwerte der Inkremente. Prozentische Kontraktionen (Schwindungsbeträge).

I.i	8,5	32%	Be	4,5	7%
Na	17	25	Mg	11,5	17
K	25,5	41	Ca	18,8	27
Rb	30,5	43	Sr	24	28
Cs	34	48	Ba	29	22
Cu	7,0	<1%	Zn	8,5	4,5%
Ag	10,0	1	Cd	12	5,5
Au	9,9	2	Hg	12	13

mente mit der Raumbeanspruchung der freien Metalle abgeleiteten prozentischen Schwindungsbeträge. Wie man sieht, ist die Schwindung bei der Legierungsbildung für die Natur der Legierungsbestandteile höchst charakteristisch. Die Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, d. h. unedle, an sich weiträumige Metalle, schwinden sehr stark; Metalle, wie Zn, Cd, Hg erfahren eine Kontraktion mittleren Betrages. Nur sehr gering ist die Schwindung bei den engräumigen Edelmetallen; bei diesen kann man daher angenähert von einer Atomvolumenadditivität sprechen, wie das die ältere Raumchemie als allgemeingültig postulierte.

Für das Verständnis unseres Additivitätssatzes und der Inkrementwerte intermetallisch gebundener Partikel müssen wir uns noch mit zwei Erfahrungsgebieten vertraut machen:

I. Erstens mit den Grenzbedingungen für das Auftreten der konstanten, charakteristischen Inkrementwerte. Wir betrachten bisher Fälle, wo eine Unabhängigkeit von Menge und Art der Partner vorlag. Diese Unabhängigkeit hat aber ihre Grenzen. Um die Grenzbedingung der Quantität kennen zu lernen, betrachten wir den linken Teil der Parallelenschar auf Abb. 5. Wir bemerken dort Abweichungen von der Parallelität. In der Tat ist nicht jede beliebig kleine Menge Quecksilber fähig, die Schwindung der Alkalimetalle bis auf den Inkrementwert zu bewirken, den wir ausdrücklich als „Grenzinkrementwert“ in Tabelle 4 vermerken. Es muß auf 1 Atom Alkalimettal mehr als 1 Atom Quecksilber entfallen; dieses zahlenmäßige Verhältnis mag durchaus zufällig sein. Wesentlich ist nur die Tatsache einer Bedingtheit des Mengenverhältnisses, wenn der volle Kontraktionseffekt erreicht werden soll.

Tabelle 5.

Na-Inkrement	Ca-Inkrement	Ce-Inkrement
Na/Hg ..... 16,9	Ca/Ag ..... 18,6	Ce/Sn ..... 18
Na/Sn ..... 17,1	Ca/Pb ..... 18,5	Ce/Pb ..... 17
Na/Pb ..... 17,0	Ca/Tl ..... 18,1	Ce/Al ..... 20
Na/Cd ..... 17,0	Ca/Zn ..... 19,7	Ce/Mg ..... 20
Na/K ..... 23	Ca/Al ..... 20	Ce-Atomvol. ... 20
Na-Atomvol. . 22,8	Ca/Mg ..... 24	
	Ca-Atomvol. . 25,6	

Besonders interessant ist die qualitative Grenzbedingung. In Tab. 5 sind die Raumanteile aufgeführt, die Natrium in Legierungen mit Hg, Sn, Pb und Cd einnimmt; sie sind konstant = 17. Die Partner sind sämtlich edler als Na. Ändert man aber die Qualität des Partners derart, daß er mindestens ebenso unedel wird wie Na, so ist von einer Raumschwindung überhaupt nichts mehr zu merken. Die Legierung Na<sub>2</sub>K ist atomvolumenadditiv. Grenzbedingung für die Raumschwindung bei der Legierungsbildung ist hiernach ein Gegensatz der Edelart. Entsprechendes liest man für Calcium und auch für Cerium aus Tabelle 5 ab. Sämtliche Metalle sind edler als die

Alkalimetalle, viele edler als die Erdalkalimetalle; wir verstehen nunmehr, daß das Auftreten konstanter Grenzschwindungen, d. h. die subtraktive Aufteilbarkeit der Legierungsvolumina in additive Inkremeante hier in besonders weitem Bereich zur Geltung kommt, und zwar mit besonders starken Effekten, weil die genannten Metalle an sich weiträumig sind. In der Tat wurde unsere Volumregel für Legierungen 1930 an den Silberlegierungen der Erdalkalimetalle entdeckt, wie das zuerst in der hannoverschen Dissertation von Fr. Weiske beschrieben ist.

II. Das zweitens noch zu berücksichtigende Erfahrungsgebiet ist rein physikalischer Art; es betrifft den Vergleich der Kontraktion der Metalle bei Verbindungsbildung mit

Tabelle 6.

Elektronenvolumen  $V_E$  und Kompressibilität  $\beta \cdot 10^6$ 

	Cs	Rb	K	Na	Ba	Li	Sr	Ca	Mg	Cd	Zn	Cu	Ag
$V_E$	40	33	27	16	>11	11	11	9,5	6	3,5	3	2	1
$\beta \cdot 10^6$	65	40	31	15	10	8,8	8,3	5,6	2,8	2,1	1,7	0,7	1,0

der mechanischen Kompressibilität der unverbundenen Metalle. Ein Blick auf die Zusammenstellung, Tabelle 6, zeigt unter  $\beta \cdot 10^6$ , daß die Kompressibilität der Alkalimetale bei weitem die größte, die der Edelmetalle die kleinste ist. Wir gelangen zu einer denkbar einfachen Schilderung: Die Metalle schwinden bei der Verbindungsbildung um so stärker, je stärker sie sich mechanisch zusammendrücken lassen. Aber sicherlich bedarf diese Aussage der Verfeinerung. Eine solche läßt sich geben, wenn wir an unseren Ausgangspunkt, zur Elektronentheorie der Metalle, zurückkehren.

Um einen Anschluß der Raumchemie der Legierungen an die Elektronentheorie der Metalle zu gewinnen, habe ich mit W. Klemm eine Abschätzung des auf die Leitungselektronen, also das Elektronengas, entfallenden Raumanteils in den elementaren Metallen vorgenommen.

Tabelle 7.

Atomvolumen	Ionenvolumen	Elektronenvolumen im Metall i. d. Leg. $V_E$	$V'_E$	$\Delta V_E$	$\beta \cdot 10^6$
Li	12,6	1,5	11	7	8,8
Na	22,8	6,5	16	10	15
K	43,4	16	27	9	31
Rb	53,1	20	33	11	40
Cs	65,9	26	40	8	65
Cu	7,0	5	2	2	0,05
Ag	10,1	9	1	1	0,1

Dazu wurden, wie Tabelle 7 zeigt, die Atomvolumina der Metalle um die Ionenvolumina verkleinert. Die Elektronenvolumina  $V_E$  finden sich in der vierten Spalte der Tabelle; sie sind groß bei den weiträumigen Alkalimetallen, klein bei den Edelmetallen. An der chemischen wie an der mechanischen Kompression sind schwerlich die positiven Atomrumpfe nennenswert beteiligt; somit ist verständlich, daß  $V_E$  symbat  $\beta \cdot 10^6$  geht, wie das Tabelle 6 und im Bilde Abb. 7 zeigen.

Eine intermetallische Verbindung können wir als eine Einlagerung artverschiedener Metallionen in das vereinigte Elektronengas der Partner beschreiben. Das einem Partner als Anteil zugehörige Elektronengas-Partialvolumen  $V_E'$  ergibt sich entsprechend als Differenz eines Inkrementes aus Tabelle 4 und dem Ionenvolumen. Die Differenz  $V_E - V_E'$  ist die Schwindung  $\Delta V_E$ . Auch diese geht nach Abb. 7 symbat  $V_E$ . Die Kontraktion bei der Legierungsbildung ist damit auf die Kontraktion zurückgeführt, die der vereinigte Elektronenraum gegenüber den Räumen der Elektronen in den einzelnen Metallen erfährt. Diese Verdichtung ist in Abb. 1c schematisch angedeutet.

Es handelt sich nun noch darum, eine Vorstellung von der Ursache dieser Schwindung zu erhalten. Diese Vorstellung wird vermittelt durch die Grenzbedingung von der Differenz der Edelart der Partner. Offenbar ist es die starke Feldwirkung der Kationen edler Metalle, die eingebaut in ein weiträumiges Elektronengas

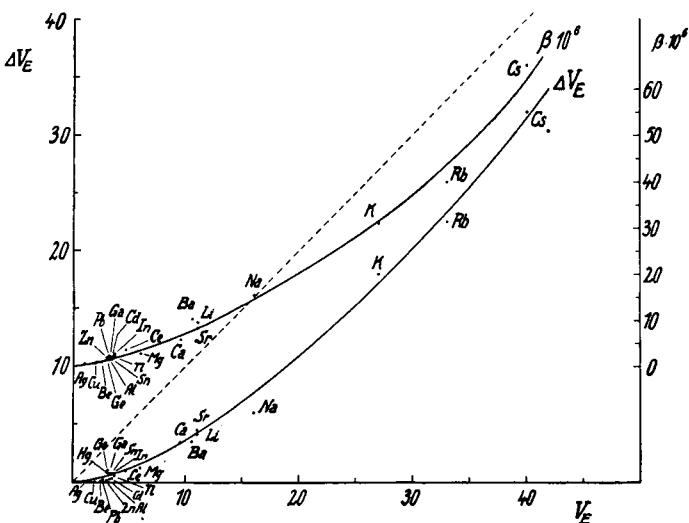


Abb. 7.  
Elektronenvolumina von Metallen,  $V_E$ ;  
Schwindung der Elektronenvolumina bei Verbindungsbildung,  $\Delta V_E$ ;  
Kompressibilität der Metalle  $\beta \cdot 10^6$ .

eines anderen Partners dieses verdichten. Wir fassen das Resultat in einer Übersicht<sup>8)</sup> (Tabelle 8 auf Seite 734) zusammen.

Danach besteht eine Verbindung zweier Metalle aus Metallionen von zwei verschiedenen Arten, eingelagert in das vereinigte, aber mehr oder weniger stark verdichtete Elektronengas beider. Die Verdichtung ist auf die Feldwirkung eines edleren Partners, d. h. auf die Differenz der Edelarten, zurückzuführen. Die Kombinationen edel/edel und unedel/unedel erfahren keine oder keine nennenswerte Verdichtung.

Es wird also der Elektronenzustand tatsächlich bei der Bildung intermetallischer Verbindungen geändert, aber

<sup>8)</sup> Ich möchte bei dieser Gelegenheit eine Bemerkung über die modellmäßige Deutung des Volumensatzes einfügen. An früheren Stellen („Raumchemie des festen Zustandes“ S. 2) habe ich geschrieben: „Sollte der Inkrementen-Betrachtung ein Modell zugedignet werden, so würde man ein solches mit plastischen, beliebig anpassungsfähigen Partikeln konstanten Volumens zu wählen haben.“ Hierdurch sollte das Bedingte der Zulässigkeit eines Modells betont werden. Denselben Zweck hatte ein Satz aus meinem Vortrage vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Ber. dtsch. chem. Ges. 68, A 106 [1935]): „So nützlich ..... hier ein Modell aus plastischen Massen vielleicht auch erscheinen mag, so darf derartiges sicherlich gegenüber dem, was wir von der Wirklichkeit der Stoffe wissen, nicht überschätzt werden.“ In Berichten der Tagespresse über meinen Königsberger Vortrag, die leider etwas sensationell aufgezogen worden sind, hat der Referent versucht, ein Modell einem breiten Leserpublikum durch das Bild anschaulich zu machen, die Partikel fester Stoffe seien mit deformierten „Wassersäckchen“ vergleichbar. Da ein solches Bild leicht irreführen kann, möchte ich folgendes betonen. In der Metallchemie, wo die Deformierbarkeit der Teilhaber schon durch die Begriffsbildung des Elektronengases gegeben ist, ist ein besonderes Modell überhaupt nicht erforderlich, da sich die Ergebnisse, wie ich gezeigt habe, auch ohne eine Modellvorstellung sehr schlicht und volkstümlich beschreiben lassen. Andererseits dürfte in den Fällen, bei denen es sich um relativ starre Partikel handelt und die Additivitätsregel der Radien weitgehend gilt, das schon immer mit großem Erfolge angewendete Kugelmodell der Wirklichkeit nahekommen. Für Zwischenzustände zwischen den beiden idealen Grenzbedingungen — der strengen Gültigkeit der Radienadditivität einerseits, der Volumenadditivität andererseits — ist an eine modellmäßige Deutung nur mit großer Vorsicht heranzugehen.

Tabelle 8. Zustände der Partikel

in metallischen Stoffen		in Salzen
in Legierungen		
in elementaren Metallen	α) zwischen Metallen gleicher od. ähnlicher Edelart	β) zwischen Metallen verschiedener Edelart
1. Metallionen + Elektronengas	2. Metallionen + verdichtetem Elektronengas	3. Metallionen + im Anion gebundenen Elektronen
	α) Elektronengasverdichtg. gering bzw. im Grenzfalle Null	β) Elektronengasverdichtg. stark

ganz anders als bei der Salzbildung, nicht durch Elektronenübertritt, sondern durch Kompression. Die Zustandsänderung eines Metalls ist bei Vereinigung mit einem zweiten Metall viel weniger tiefgreifend<sup>9)</sup> als bei Vereinigung mit einem Nichtmetall. Die vorliegende Beschreibung gibt das bisher raumchemisch Beobachtete qualitativ sehr weitgehend wieder, die Beziehungen zu den energetischen Beobachtungen aber selbst qualitativ nur zum Teil, wie das bei der komplexen Natur der bei Verbindungsbildung auftretenden Energiedifferenzen verständlich ist. [A. 113.]

<sup>9)</sup> Man kann sich durch eine freilich nur sehr rohe Extrapolation aus Kompressibilitäts-Daten eine Vorstellung von dem mechanischen Druck machen, der den bei intermetallischer Verbindung beobachteten Schwindungsbeträgen entspricht, und findet die Größenordnung  $10^4$  bis  $10^5$  at. Der Druck, unter dem das Elektronengas in einem unverbundenen Metalle steht, wird auf  $10^6$  at geschätzt.

## Magnetismus und chemische Bindung in intermetallischen Phasen.

Von Privatdozent Dr. ECKHART VOGT,  
Physikalisches Institut der Universität Marburg (Lahn).

(Eingeg. 27. August 1935.)

Die metallische Bindung wird durch Elektronen bewirkt, die zu mehreren Atomen in gleichartiger Bindungsbeziehung stehen, und zwar gehören diese Bindungselektronen nicht paarweise fest zu einem bestimmten Paar von Nachbaratomen (wie bei der homöopolaren Valenzbindung), sondern als Leitungselektronen zur Gesamtheit der Atome des Metalls. — Dabei macht es keinen grundsätzlichen Unterschied, ob die Atome sämtlich von gleicher Art sind (Reinmetall) oder von verschiedener Art (homogene Legierung), ferner, ob die Legierung das Gitter der einen reinen Komponente besitzt („Mischkristall“) oder ein neues Gitter („intermetallische Verbindung“). — Zur näheren Kennzeichnung der „chemischen Bindung“ in einer metallischen Phase wird daher als erstes die Zahl der Valenzelektronen pro Atom dienen können.

In der Tat konnte man auf diese Größe Aufbaugesetze für große Gruppen intermetallischer Phasen gründen: nach den *Hume-Rothyschen Regeln*<sup>1)</sup> ist das Auftreten einer Phase bestimmten Gitterbaus jeweils geknüpft an eine bestimmte Valenzelektronenzahl pro Atom der Legierung, unabhängig von der Wertigkeit der einzelnen Legierungspartner. Dabei hat freilich jede Phase einen mehr oder weniger großen Homogenitätsbereich in der Umgebung dieser charakteristischen Zahl.

Woher kennt man nun aber die Valenzelektronenzahl der Atome im Metall? Für die *Hume-Rothyschen Regeln* hat man dafür einfach die chemische Wertigkeit der Elemente angesetzt, also für Cu, Ag, Au 1; für Zn, Cd 2; für Al 3; für Sn, Pb 4. Seltsamerweise gelten die Regeln auch für die Übergangselemente mit ihrer wechselnden chemischen Valenz, wenn man ihnen die Valenzelektronenzahl 0 zuschreibt.

Bestimmen diese Zahlen aber tatsächlich die Zahl der freien Metallelektronen? Diese Frage kann nur experimentell entschieden werden; aber sie ist der Messung schwer zugänglich. Am nächsten liegt es vielleicht, aus den elektrischen Eigenschaften des Metalls auf die Konzentration der Leitungselektronen zu schließen; allein gerade bei den echten Metallen hoher Leitfähigkeit erlaubt die Theorie noch keine sicheren quantitativen Schlüsse von den elektrischen Konstanten auf die Elektronenkonzentration.

Hier greift nun an wichtigen Punkten die magnetische Untersuchung der Metalle ein. Auch das magnetische

Verhalten erlaubt keine unmittelbare Messung der Konzentration der Leitungselektronen. Dagegen gibt es in wichtigen Fällen Aufschluß über die Ionisationsstufe der Metallatome im Gitter und damit auch über die Valenzelektronenzahl. Die magnetische Polarisation eines Stoffes setzt sich ja additiv aus den Beiträgen aller seiner Bestandteile zusammen. Das ist der Vorzug der magnetischen Untersuchungsmethode. Freilich kann es auch ihr Nachteil sein; denn es ist oft schwer und nicht ohne Hypothesen möglich, den Gesamtagnetismus auf die Einzelbausteine zu verteilen. — Daß dennoch oft eindeutige Aussagen möglich sind, beruht auf der großen Mannigfaltigkeit des Magnetismus, die gerade bei den Metallen besonders ausgeprägt ist, im Gegensatz zu ihrem so einheitlichen sonstigen physikalischen Verhalten. Die Grundtypen des Magnetismus unterscheiden sich quantitativ so außerordentlich stark voneinander, daß sie meist mit Sicherheit zu erkennen sind.

Tabelle 1. Grundtypen von Magnetismus.

Typ	a	b	c
Träger	Atome, Ionen, Moleküle ohne magnet. Moment	mit magnet. Moment	Metall-elektronen-kollektiv
Elektronenkonfiguration	abgeschlossen	lückenhaft	Fermi-Verteilung
Magnetismus	Dia-	Para-	Para-
Magnetisierung beruht auf:	Induktion	Orientierung	Orientierung
Temperaturabhängigkeit	fehlt	Curie-Weiß-Gesetz	fehlt
Betrag von $\chi_A$ bei Zimmertemperatur	$\sim -10^{-5}$	$\sim +10^{-2}$	$\sim +10^{-6}$

Die drei Grundtypen, die für das Verständnis des Metallmagnetismus zunächst in Betracht kommen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt<sup>2)</sup>. Typ a und b kommt freien Atomen, Ionen und Molekülen zu, zwischen denen keine starken Wechselwirkungen bestehen. — Der mit sinkender Temperatur wachsende Paramagnetismus (Typ b) beruht auf den magnetischen Eigenmomenten, die den einzelnen Atomelektronen vermöge ihrer Bahnbewegung einerseits

<sup>2)</sup> Zur Einführung in die neuere magnetochemische Forschung, die durch die Quantentheorie des Atombaus einen so starken Antrieb erhielt, sei verwiesen auf den Bericht von W. Klemm, diese Ztschr. 44, 250 [1931]; für die metallkundliche „Konstitutionsforschung mit magnetischen Verfahren“ vgl. den Bericht von A. Kußmann, Z. Metallkunde 25, 259; 26, 25 [1933/1934].

<sup>1)</sup> Vgl. den Bericht von G. Hägg in Heft 46 dieser Ztschr. 48, 720 [1935].