

## Intermetallische Verbindungen<sup>\*)</sup>

Von Prof. Dr. E. Zintl

Inst. f. anorgan. u. physikal. Chemie der T. H. Darmstadt

Eingeg. 9. Oktober 1938.

Die anorganische Chemie bis zum Jahre 1900 war in der Hauptsache eine Chemie der Gase und der Lösungen. Ihre Untersuchungsobjekte waren vorwiegend die Stoffe in verdünntem Zustand, und das Reich ihrer Theorien stand unter dem beherrschenden Einfluß des Molekülbegriffs und der Valenzlehre.

Die anorganische Chemie von heute hat ein ganz anderes Gepräge. Neue physikalische Meßmethoden und verfeinerte präparative Arbeitsweisen ermöglichen in den letzten Jahrzehnten erfolgreiche Vorstöße in das noch unübersehbare Gebiet, das sich als die Chemie der Festkörper vor uns ausbreitet. Diese Eroberungszüge brachten eine Wandlung der Denkweise mit sich, die den ehemals nur aus rein praktischen Gründen gezogenen Trennungsstrich zwischen anorganischer und organischer Chemie erheblich verstärkt hat.

Nicht weniger als zwei Drittel aller chemischen Elemente sind Metalle. Vor 1900 hat man im wesentlichen von den Verbindungen der Metalle nur diejenigen mit Nichtmetallen untersucht. Erst Tammann wies nach, daß die Metalle auch unter sich eine große Anzahl sog. intermetallischer Verbindungen bilden, die als Gefügebestandteile der Legierungen auftreten.

Wenn der präparativ arbeitende Chemiker an die Erforschung einer chemischen Verbindung geht, dann befreit er sie zunächst von Verunreinigungen und prüft ihre Reinheit an Hand physikalischer Konstanten.

Intermetallische Verbindungen werden durch Zusammenschmelzen der Elemente gewonnen, und ihre nachträgliche Reinigung ist nur in Ausnahmefällen möglich. Man muß also das Mengenverhältnis der Komponenten so lange ändern, bis die Prüfung auf Verunreinigungen negativ ausfällt. Als besonders günstiger Umstand kommt hierbei zustatten, daß alle Metalle und intermetallischen Verbindungen sich aus dem Schmelzfluß stets in kristallisierter Form ausscheiden. So kann die Homogenitätsprüfung intermetallischer Verbindungen durch mikroskopische Untersuchung, thermische Analyse, Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, magnetische Messungen oder schließlich mit Hilfe der röntgenographischen Verfahren vorgenommen werden. Neuerdings gesellt sich noch das Elektronenmikroskop als erfolgversprechendes Hilfsmittel hinzu.

Der nächste Schritt des präparativ arbeitenden Chemikers besteht in der chemischen Analyse. Hier ergibt sich nun bei den intermetallischen Verbindungen, daß das Gesetz der konstanten Proportionen meist keine Gültigkeit hat, daß die Zusammensetzung intermetallischer Verbindungen in der Regel innerhalb gewisser Grenzen veränderlich ist. Die von der Temperatur abhängige Variationsbreite der Zusammensetzung wird als das Homogenitätsgebiet der intermetallischen Verbindung bezeichnet.

Nach diesen Feststellungen muß man sich fragen, ob denn das Gesetz der konstanten Proportionen auch bei nichtmetallischen Verbindungen so streng erfüllt ist, wie man das früher anzunehmen pflegte. Genaue Untersuchungen haben in der Tat gelehrt, daß jenes Gesetz bei festen Verbindungen nur als idealer Grenzfall anzusehen

ist. Selbst solche Stoffe, die im chemischen Anfängerunterricht als Musterbeispiele hingestellt zu werden pflegen, lassen bei genauem Zusehen geringe Abweichungen erkennen. So hat z. B. das Eisenoxydul nach Untersuchungen von R. Schenck<sup>1)</sup> etwas veränderliche Zusammensetzung, ja es existiert gar nicht in einem der Formel  $FeO$  entsprechenden Atomverhältnis, sondern nur mit einem kleinen Sauerstoffüberschuß. Auch das Schwefeleisen, an dem man meist das Gesetz der konstanten Proportionen zu erläutern pflegt, kann gegenüber der Formel  $FeS$  einen Überschuß an Schwefel aufnehmen<sup>2)</sup>. Aus Leitfähigkeitsmessungen geht hervor, daß das Zinkoxyd einen Metallüberschuß enthalten kann<sup>3)</sup>. Sogar Alkalihalogenide, wie z. B. Kaliumjodid, können in geringem Maß überschüssiges Metall oder Halogen aufnehmen<sup>4)</sup>, und die Zahl der Beispiele dieser Art ließe sich noch erheblich vermehren.

Nach der Ermittlung der analytischen Zusammensetzung kommt als nächstes die Bestimmung der Konstitution der Verbindung an die Reihe. Chemische Methoden führen bei den intermetallischen Verbindungen nicht zum Ziel. Erst die Röntgenanalyse hat uns hier Einblick gewährt, und ihr verdanken wir zum großen Teil jenen mächtigen Aufschwung, den die Metallkunde in den letzten Jahrzehnten genommen hat. Heute liegt schon ein großes experimentelles Material über die Struktur intermetallischer Verbindungen vor, aber erst ein kleiner Teil dieser Verbindungen ist bis jetzt untersucht worden.

Wir können heute mit Bestimmtheit sagen, daß die intermetallischen Verbindungen im festen Zustand keine Moleküle, d. h. räumlich abgeschlossene Baugruppen enthalten. Der Molekülbegriff verliert also hier seine Bedeutung, genau so wie beim festen Steinsalz.

Zuerst wird man jetzt die Frage stellen, wie die Veränderlichkeit der Zusammensetzung strukturell zu erklären ist. Es sind drei Grenzfälle möglich, über deren Merkmale Tab. 1 unterrichtet.

Tabelle 1.

### Konstitution und Veränderlichkeit der Zusammensetzung kristallisierter Verbindungen.

1. Einlagerungstypus: Überschuß einer Komponente in Gitterlücken. Beispiel:  $Fe_4N$  lagert bei  $500^\circ$  noch etwa 0,1% N in Gitterlücken ein.
2. Leerstellentypus: Nicht alle Gitterplätze einer Komponente besetzt. Beispiele: Wüstit ( $FeO$ ) und  $FeS$  mit nicht vollständig besetzten Fe-Gitterplätzen; KJ mit Elektronen auf J-Gitterplätzen.
3. Substitutionstypus: Atome einer Komponente besetzen z. T. auch noch die Gitterplätze der anderen Komponente. Beispiele: Intermetallische Verbindungen. In  $\beta$ -Messing ( $CuZn$ ) bei gewöhnlicher Temperatur einige Prozent der Zn-Atome durch Cu-Atome ersetzt.

Der letzte Fall, Substitutionstypus genannt, wird fast immer bei intermetallischen Verbindungen angetroffen. Er ist nicht möglich bei Salzen, weil entgegengesetzte

<sup>1)</sup> R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. allg. Chem. 106, 144 [1927].

<sup>2)</sup> G. Hägg u. J. Sucksdorff, Z. physik. Chem. Abt. B 22, 444 [1933].

<sup>3)</sup> H. H. v. Baumbach u. O. Wagner, ebenda 22, 199 [1933]; O. Fritsch, Ann. Physik [5] 22, 375 [1935].

<sup>4)</sup> Vgl. den zusammenfassenden Bericht von R. W. Pohl, Physik. Z. 89, 36 [1938].

<sup>\*)</sup> Wissenschaftlicher Hauptvortrag auf der Reichsarbeitstagung der Deutschen Chemiker in Bayreuth am 8. Juni 1938.

geladene Ionen einander im Gitter nicht vertreten können. In einer CuZn-Verbindung können aber Kupferatome auf Zinkplätzen sitzen und umgekehrt, und daraus ist zu entnehmen, daß die Partner hier bezüglich ihrer Funktionen im Gitter einander viel ähnlicher sind als bei einem Salz. Diese Feststellung führt uns zu einer bei intermetallischen Verbindungen recht häufigen Erscheinung. Erhitzt man z. B. die Verbindung CuZn auf Temperaturen über 500°, so tritt als Folge der lebhafteren Wärmeschwingungen Platzwechsel zwischen den Atomen ein, und zwar vertauschen nicht nur die Zinkatome unter sich und die Kupferatome unter sich ihre Gitterplätze, sondern auch die Zinkatome mit den Kupferatomen, so daß schließlich eine völlig ungeordnete Verteilung beider Atomsorten auf die Gitterpunkte vorliegt. Der Grad dieser mit steigender Temperatur zunehmenden Unordnung läßt sich in manchen Fällen röntgenographisch, in anderen mit Hilfe von Potentialmessungen bestimmen, wie sie vor allem *Oelander*<sup>5)</sup> in Stockholm ausgeführt hat.

Derartige Übergänge zwischen geordneter und ungeordneter Verteilung unter Beibehaltung der Schwerpunktslagen der Atome sind von größtem Interesse, und sie wurden in letzter Zeit vielfach auch theoretisch behandelt. Nicht immer kann durch Abkühlung die geordnete Atomverteilung hergestellt werden, weil manchmal bei fallender Temperatur die Atome sozusagen auf den Gitterpunkten festfrieren, noch ehe der geordnete Zustand sich hergestellt hat.

Zum klassischen Begriff der kristallisierten chemischen Verbindung gehört nicht nur die Konstanz der Zusammensetzung, sondern auch die Vorstellung einer streng regelmäßigen Atomverteilung. Intermetallische Verbindungen erfüllen häufig keine dieser Voraussetzungen. Es ist Geschmackssache, ob man in solchen Fällen noch von „Verbindungen“ spricht oder statt dessen „intermediäre Phase“ oder „intermediäre Kristallart“ sagt. Da es sich nur um eine Nomenklaturfrage handelt, so brauchen wir uns nicht weiter damit aufzuhalten. Es muß aber in diesem Zusammenhang nochmals hervorgehoben werden, daß auch für die kristallisierten Verbindungen der klassischen Chemie das Gesetz der konstanten Proportionen nur als Grenzgesetz anzusehen ist, wie das *Hüttig*<sup>6)</sup> schon früher einmal ausgesprochen hat. Daß sogar ungeordnete Atomverteilung in sonst wohldefinierten chemischen Verbindungen möglich ist, geht am schönsten aus einer Untersuchung von *Strock*<sup>7)</sup> über das  $\alpha$ -Jodsilber hervor. In dieser Hochtemperaturmodifikation des Jodsilbers haben nämlich nur die Jodionen feste Gitterplätze, während die Silberionen in den Zwischenräumen regellos verteilt und leicht beweglich sind.

Angesichts dieser Feststellungen muß man sich fragen, wie es nun mit der Kennzeichnung intermetallischer Verbindungen durch eine Formel steht. Die chemische Formel bezeichnet ja nur eine ganz bestimmte Zusammensetzung, und sie kann deshalb auch nur dazu benutzt werden, eine konstitutionell ausgezeichnete Zusammensetzung der intermetallischen Verbindung wiederzugeben. Wenn wir heute intermetallische Verbindungen durch Formeln beschreiben, dann wird damit in der Regel das Mengenverhältnis der Komponenten bei völlig geordneter Atomverteilung wiedergegeben. Wie wir vorhin sahen, ist zwar diese geordnete Verteilung praktisch nicht immer erreichbar, man kann jedoch in vielen Fällen eine gewisse Ordnungstendenz erkennen und daraus auf den völlig geordneten Zustand schließen. Als Beispiel sind in Abb. 1 die Verhältnisse bei einer Natrium-Blei-Verbindung dar-

gestellt. Sie hat ein kubisch flächenzentriertes Gitter, und die Eckpunkte des Elementarkörpers werden ausschließlich von Natriumatomen besetzt, die Flächenmittelpunkte aber von einem Gemisch aus viel Blei- und wenig Natriumatomen. Die Ordnungstendenz ist hier unverkennbar, und im Idealfall würden die Flächenmittelpunkte nur von Bleiatomen besetzt sein, so daß dann in der Verbindung auf 1 Natriumatom jeweils 3 Bleiatome entsprechend der Formel  $\text{NaPb}_3$  kämen. Wie man aus dem Zustandsdiagramm

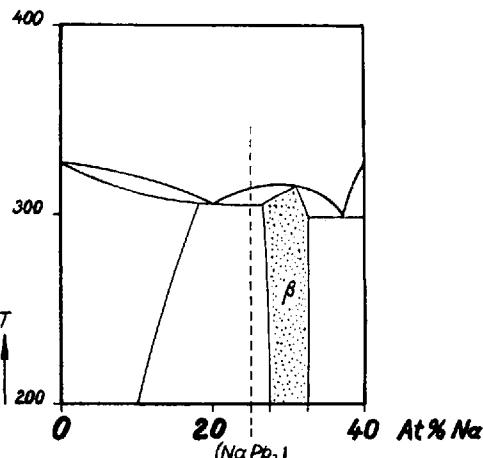


Abb. 1a.  $\beta$ -Phase des Systems Na—Pb.

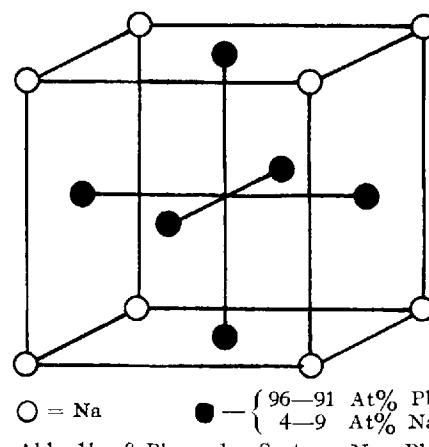


Abb. 1b.  $\beta$ -Phase des Systems Na—Pb.

sieht, existiert die Verbindung aber gar nicht in dieser Zusammensetzung, sondern nur mit größeren Natriumgehalten. Wir beschreiben mit der Formel  $\text{NaPb}_3$  den völlig geordneten Zustand, so daß die Formel in diesem Fall sogar einen Punkt außerhalb des Homogenitätsgebietes markiert. Es ist besonders bemerkenswert, daß das Maximum der Schmelzpunktskurve etwa bei der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Pb}_5$  liegt, die strukturell in keiner Weise ausgezeichnet ist.

Wenn wir nun den Vergleich intermetallischer Verbindungen mit den Verbindungen der klassischen Chemie weiterführen, dann erhebt sich die Frage nach der Gültigkeit der Valenzregeln. Schon *Tammann* hat festgestellt, daß diese Regeln in unserem Fall keine Anwendung finden können. Was tritt nun aber an ihre Stelle, welche Gesetze sind eigentlich maßgebend für die Zusammensetzung intermetallischer Phasen? Wir können heute diese Frage nur sehr unvollständig beantworten, und es soll jetzt kurz geschildert werden, welche Ergebnisse die allenthalben mit großem Eifer betriebene Forschungsarbeit aufzuweisen hat.

1926 haben *Hume-Rothery*, *Westgren* und *Phragmén* eine Regel ausgesprochen, die man gewöhnlich als „Valenzelektronenregel“ bezeichnet. Sie lautet: Die Konstitution intermetallischer Phasen hängt von dem Verhältnis Gesamt-

<sup>5)</sup> Vgl. *A. Oelander*, Z. Metallkunde 29, 361 [1937].

<sup>6)</sup> *G. F. Hüttig*, Hochschulwissen 1927, Heft 5, 6, u. 7.

<sup>7)</sup> *L. W. Strock*, Z. physik. Chem. Abt. B 25, 441 [1934]; 31, 132 [1935]; auch in  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S und ähnlichen Verbindungen sind die Ag-Ionen ungeordnet verteilt: *P. Rahlfs*, ebenda 31, 157 [1935].

zahl der Valenzelektronen: Gesamtzahl der Atome ab. Und zwar ist es so: Wenn zwei intermetallische Phasen gleiche Struktur haben, dann ist in ihnen die durchschnittliche Anzahl der Valenzelektronen pro Atom, die sog. Valenzelektronenkonzentration, gleich. Tab. 2 erläutert diese Regel an Hand der Formeln einiger intermetallischer Verbindungen, welche die kubisch raumzentrierte Struktur des  $\beta$ -Messings, die komplizierte kubische Struktur des  $\gamma$ -Messings oder die hexagonal dichteste Kugelpackung des  $\epsilon$ -Messings haben. Sie sind durch eine Valenzelektronenkonzentration von  $3/2$ ,  $21/13$  bzw.  $7/4$  gekennzeichnet. Gleiche Struktur intermetallischer Phasen bedeutet in dieser Regel eine gleiche Anordnung der Atomschwerpunkte ohne Rücksicht auf geordnete oder ungeordnete Verteilung.

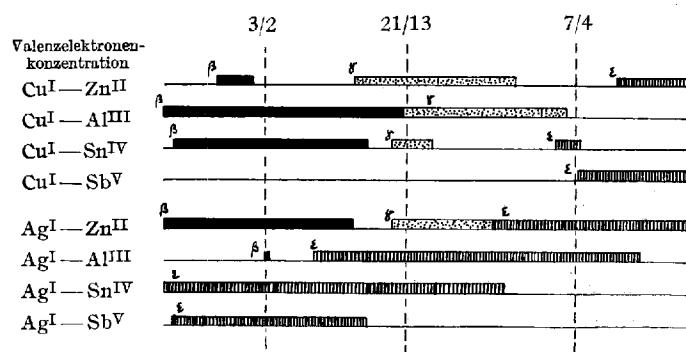
Tabelle 2.

## Valenzelektronenregel.

(Hume-Rothery, Westgren u. Phragmén)

$\beta$ -Phasen (kubisch raumzentriert):	$3/2$	$Cu^I Zn^{II}$ , $Cu^I Al^{III}$ , $Cu^I Sn^{IV}$
$\gamma$ -Phasen (kubisch, 52 Atome pro Zelle):	$21/13$	$Cu^I Zn^{II}$ , $Cu^I Al^{III}$ , $Cu^I Sn^{IV}$
$\epsilon$ -Phasen (hexagonal dichteste Packung):	$7/4$	$Cu^I Zn^{II}$ , $Cu^I Sn^{IV}$ , $Cu^I Sb^{V}$
Valenzelektronenkonzentration =		Gesamtzahl der Valenzelektronen Gesamtzahl der Atome

Die Zusammensetzung der intermetallischen Verbindungen in Tab. 2 ist der Regel zuliebe etwas idealisiert worden. Einen besseren Eindruck von den tatsächlichen

Abb. 2. Valenzelektronenkonzentration von  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Phasen.  
(Regel von Hume-Rothery, Westgren u. Phragmén.)

Verhältnissen gewinnt man an Hand der Abb. 2, welche die Homogenitätsgebiete als Funktion der Valenzelektronenkonzentration in graphischer Darstellung zeigt. Man erkennt an diesen Beispielen zahlreiche Abweichungen, bei denen die charakteristische Valenzelektronenkonzentration gar nicht in das Homogenitätsgebiet fällt. Solche Abweichungen muß man aber nicht als gewichtig ansehen; sie lassen sich auch theoretisch einigermaßen verständlich machen.

Zweifellos steckt in der Valenzelektronenregel ein richtiger Kern, und man erkennt vor allem, daß sie zu den modernen Vorstellungen über die Natur der Metalle in naher Beziehung steht. Nach diesen Vorstellungen sind im Metall ionisierte Atome eingebettet in ein entartetes Gas aus Elektronen. Für die Konstitution ist offenbar maßgebend, wieviel Valenzelektronen die Atome durchschnittlich zu dem Elektronengas beisteuern; es liegen auch schon quantenmechanische Ansätze vor zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen Valenzelektronenkonzentration und Struktur.

Von den zahlreichen experimentellen Untersuchungen über die Valenzelektronenregel sollen nur noch die schönen Arbeiten von Laves in Göttingen erwähnt werden, aus denen u. a. hervorgeht, daß die Valenzelektronenkonzentration

offenbar auch mit der Struktur ternärer, d. h. aus 3 Metallen bestehender Verbindungen im Zusammenhang steht<sup>8</sup>).

Leider muß festgestellt werden, daß die Valenzelektronenregel nach dem augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse nur einen recht beschränkten Gültigkeitsbereich zu haben scheint. Sie ist nur für wenige Strukturtypen zutreffend, und auch hier gibt es vielfach grobe Abweichungen. Für die Mehrzahl intermetallischer Strukturtypen läßt sich heute keine charakteristische Valenzelektronenkonzentration angeben.

Sicherlich handelt es sich dabei z. T. nur um scheinbare Ausnahmen. Ekman<sup>9</sup>) hat nämlich 1931 gefunden, daß die Regel für gewisse Verbindungen der Eisen- oder Platinmetalle mit Zn, Cd, Al dann gültig ist, wenn man die erstgenannten Metalle nullwertig ansetzt, wenn man also annimmt, daß in solchen Verbindungen nur Zn, Cd oder Al, nicht aber die Eisen- oder Platinmetallatome Valenzelektronen zum Elektronengas beisteuern.

Die „intermetallische Wertigkeit“, d. h. die Anzahl der von einem Atom in metallischer Phase abgegebenen Elektronen, muß also nicht mit der für die Salzchemie gültigen Wertigkeit übereinstimmen.

Hierin liegt wohl der Schlüssel zur Klärung mancher Ausnahmen von der Valenzelektronenregel. Glücklicherweise kann man da mit magnetischen Messungen an Legierungen weiter vordringen. In Deutschland hat besonders E. Vogt in Marburg auf diesem Gebiete schöne Erfolge erzielt<sup>10</sup>). Er fand z. B., daß sich Ni, Pd oder Pt zunächst nullwertig in Cu, Ag oder Au lösen und erst bei höheren Konzentrationen Leitungselektronen zum Elektronengas beisteuern. Co, Fe oder Mn lösen sich dagegen in Cu oder Au nicht als ungeladene Atome. Wenn auch die magnetischen Messungen heute noch nicht immer mit Sicherheit in dieser Richtung ausgewertet werden können, so ist doch anzunehmen, daß sie in Zukunft eines der wichtigsten Hilfsmittel zum Ausbau der Valenzelektronenregel und zur Herausschälung ihres richtigen Kernes bilden werden.

Auf eine große Gruppe von intermetallischen Verbindungen scheint aber die Regel nicht anwendbar zu sein. Es sind dies die Legierungsphasen, die sehr unedle Metalle enthalten. Aus dem umfangreichen Material, das den Untersuchungen der letzten Jahre entstammt, sollen hier nur wenige Beispiele gebracht werden. Für kubisch-raumzentrierte  $\beta$ -Phasen hat Hume-Rothery 1926 erstmalig die Valenzelektronenregel formuliert. Solche Verbindungen lassen sich auch mit sehr unedlen Metallen als Komponenten herstellen, und Tab. 3 zeigt, daß sie sich der Regel gar nicht fügen.

Tabelle 3.  
Valenzelektronenkonzentration kubisch raumzentrierter Legierungsphasen unedler Metalle.

Formel	Valenzelektronenkonzentration	Formel	Valenzelektronenkonzentration
LiAg	1	NaIn	2
LiZn	$3/2$	NaTl	2
LiCd	$3/2$	MgAg	$3/2$
LiHg	$3/2$	MgAu	$3/2$
LiAl	2	MgHg	2
LiGa	2	MgTl	$5/2$
LiIn	2	CaTl	$5/2$
LiTl	2	SrTl	$5/2$

Wenn wir nun weiter nach Beziehungen zwischen Atomeigenschaften und Konstitution intermetallischer Verbindungen fragen, dann liegt es nahe, den Einfluß der

<sup>8</sup>) Siehe u. a. F. Laves u. H. Witte, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15, 840 [1936].

<sup>9</sup>) W. Ekman, Z. physik. Chem. Abt. B 12, 57 [1931].  
<sup>10</sup>) Vgl. E. Vogt, diese Ztschr. 51, 361 [1938].

Atomgröße zu untersuchen. Namentlich aus der Strukturlehre der Salze ist ja bekannt, welche Bedeutung dem Größenverhältnis der Bausteine für die Konstitution zukommt. Auch bei den intermetallischen Verbindungen treten solche Zusammenhänge vielfach zutage, und zwar besonders dann, wenn die großen Atome von Alkali- oder Erdalkalimetallen mit den kleineren Atomen anderer Metalle zu Legierungen vereinigt werden.

Ein auffälliges Beispiel dieser Art liefern intermetallische Verbindungen mit der in Abb. 3 gezeigten Gitterstruktur

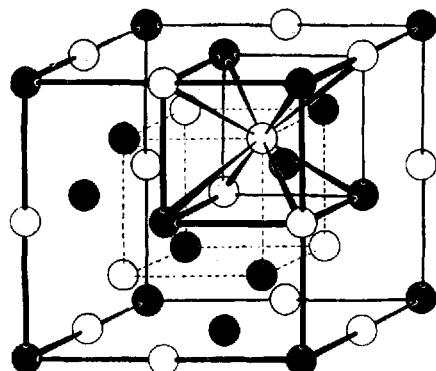


Abb. 3. Gitterstruktur von NaTl.

der Verbindung NaTl. Es handelt sich dabei um eine eigenartige Verteilung der Atome des Natriums und Thalliums auf die Punkte eines kubisch raumzentrierten Gitters. Betrachtet man einen derartigen Kristall als ein Gebäude aus sich berührenden Kugeln, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Atomradien der beiden Komponenten in solchen Verbindungen genau gleich groß sein müssen. An

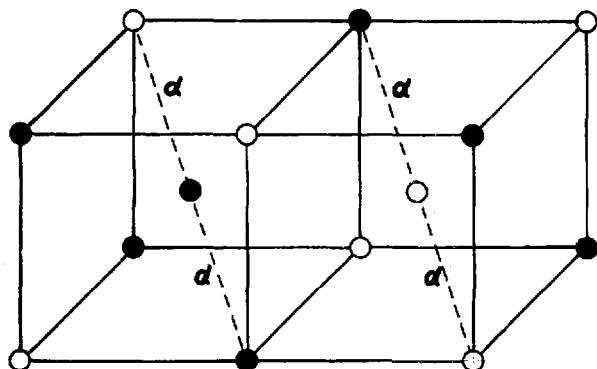


Abb. 4. Abstandsverhältnisse im NaTl-Gitter.

Hand der Abb. 4, die einen Ausschnitt aus dem Elementarkörper des NaTl-Gitters wiedergibt, überzeugt man sich leicht von der Richtigkeit dieser Behauptung. Da sowohl weiße als auch schwarze Atome sich im Abstand  $d$  gegenüberstehen, so kann der Radius beider Atomsorten nicht größer als  $d/2$  sein. Andererseits müssen sich die schwarzen Atome mit den weißen im Abstand  $d$  berühren. Infolgedessen ist beiden Atomsorten der Radius  $d/2$  zuzuschreiben, und man kann also mit Hilfe des röntgenographisch ermittelten Abstands  $d$  ohne weiteres die Atomradien in jeder derart konstituierten Verbindung berechnen.

Man hat eine ganze Reihe intermetallischer Verbindungen mit NaTl-Struktur aufgefunden; die Ergebnisse der Radianbestimmung in all diesen Fällen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Man erkennt daraus, daß die unedlen Atome des Lithiums oder Natriums beim Eintritt in die Verbindung starke Kontraktion erleiden, die sich in einer Radianverminderung bis zu 15% ausdrückt. Für die edleren Komponenten Zn, Cd, Al, Ga, In und Tl ist dagegen innerhalb der üblichen Grenzen der Atomradius konstant. Ganz entsprechende Erscheinungen kann man

auch bei anderen intermetallischen Verbindungen feststellen und parallel mit diesen röntgenographischen Befunden laufen Ergebnisse von W. Biltz über die Atomvolumina von Metallen in Legierungen. Offenbar erleiden

Tabelle 4.  
Atomradien in NaTl-Gittern.

$r$	In	Gefunden (Å)	nach $r$ Goldschmidt	Differenz %
Li	LiZn	1,34	1,52	12
	LiCd	1,45	1,52	5
	LiAl	1,38	1,52	9
	LiGa	1,34	1,52	12
	LiIn	1,47	1,52	3
Na	NaIn	1,58	1,86	15
	NaTl	1,62	1,86	13
Zn	LiZn	1,34	1,34	0
Cd	LiCd	1,45	1,47	1
Al	LiAl	1,38	1,39	1
Ga	LiGa	1,34	1,34	0
In	LiIn	1,47	1,52	3
	NaIn	1,58	1,52	2
Tl	NaTl	1,62	1,66	2

die unedlen Atome durch die Wechselwirkung mit edleren Komponenten weitgehende Veränderungen, die geometrisch in einer Abstandsverminderung zum Ausdruck kommen. Hiermit mag es zusammenhängen, daß die Valenzelektronenregel für solche Legierungen nicht gültig ist.

Die große Veränderlichkeit der Radien unedler Atome beeinträchtigt den heuristischen Wert der Radienhypothese in solchen Fällen ganz erheblich. Es kommt noch hinzu, daß in einigen intermetallischen Verbindungen den unedlen Atomen umgekehrt sogar ein größerer Radius zugeschrieben werden muß als im freien Metall. In der kürzlich strukturell aufgeklärten Verbindung  $\text{NaZn}_{13}$  z. B. ist der Abstand Na—Zn um 8% größer als die Summe der Atomradien von Natrium und Zink. Jedes Natriumatom ist hier von nicht weniger als 24 Zinkatomen in gleichem Abstand umgeben, ein Befund, der nach den bisherigen Größenangaben völlig unerwartet war.

Tabelle 5.  
 $\text{AB}_{13}$ -Strukturen.  
Kubisch, 112 Atome im Elementarkörper.

Formel	Gitterkonstante in Å	Formel	Gitterkonstante in Å
$\text{NaZn}_{13}$	12,27	$\text{BaZn}_{13}$	12,33
$\text{KZn}_{13}$	12,36	$\text{KCd}_{13}$	13,77
$\text{CaZn}_{13}$	12,13	$\text{RbCd}_{13}$	13,88
$\text{SrZn}_{13}$	12,22	$\text{CsCd}_{13}$	13,89

Es gibt eine ganze Reihe von Verbindungen mit der Struktur von  $\text{NaZn}_{13}$ . Ihr Gitter ist sehr kompliziert gebaut. Die in Tab. 5 verzeichneten Gitterkonstanten sind offenbar unabhängig von der Größe der Alkali- oder Erdalkaliatome in erster Näherung durch die Zink- oder Cadmiumatome bestimmt. Dies führt zu der Vorstellung eines aus Zink- oder Cadmiumatomen gebildeten Gerüstes, das gewissermaßen die „tragende Konstruktion“ des Kristallgebäudes darstellt und in dessen Lücken die unedlen Atome eingelagert sind.

Auch bei einigen anderen Strukturtypen lassen sich Gründe für eine solche Auffassung anführen. So sind z. B. die Gitterkonstanten der vorhin erwähnten Verbindungen mit NaTl-Struktur praktisch nur von der Größe der edleren Atomsorten abhängig, nicht aber von der Größe der Alkali-metallatome. Denkt man sich nun aus dem NaTl-Gitter die Natriumatome entfernt, so bleibt ein Skelett zurück,

das aus sich berührenden Thalliumatomen gebildet wird und die Form eines Diamantgitters hat. Es ist bekannt, daß die Elemente C, Si, Ge und Sn im Diamantgitter kristallisieren (Tab. 6). Diese Elemente haben

Tabelle 6.  
NaTl-Strukturen im Periodischen System.

II	III	IV
LiZn LiCd	LiAl LiGa LiIn, NaIn NaTl	C Si Ge Sn
rot paramagnetisch?	weiß diamagnetisch?	

4 Valenzelektronen pro Atom. Al, Ga, In und Tl haben nur 3 Valenzelektronen, und ihre Atome bilden für sich allein kein Diamantgitter. Sie erlangen aber diese Fähigkeit, wenn man sie mit den leicht Elektronen abgebenden Atomen des Lithiums oder Natriums im Verhältnis 1:1 legiert. Auf jedes Thalliumatom treffen dann insgesamt 4 Valenzelektronen, und die Thalliumatome ordnen sich zu einem Diamantgitter, in dessen Lücken die Rümpfe der Elektronen liefernden Alkaliatome eingebaut werden müssen. So erklärt es sich, daß die Alkaliatome mit stark verminderten Radien in diesen Gittern sitzen, denn der Übergang eines Atoms zum positiven Ion ist erfahrungsgemäß immer mit einer Verkleinerung des Teilchens verknüpft.

Auch LiZn und LiCd haben die gleiche Struktur, obwohl darin auf jedes Zn- oder Cd-Atom insgesamt nur 3 Valenzelektronen kommen. Hier sind anscheinend die Elektronenniveaus der Diamantbindung nur unvollständig besetzt, und dieser Mangel macht sich auch in der roten Farbe von LiZn und LiCd auffällig geltend.

Ein anderes Anwendungsbeispiel solcher Vorstellungen liegt bei der Verbindung  $\text{CaZn}_2$  vor. Faßt man die Calciumatome nur als Elektronenlieferanten auf, so kommen auf jedes Zinkatom 3 Valenzelektronen. In diesem Fall treten aber die Zinkatome nicht zu einem Diamantgitter zusammen, sondern sie bilden Sechsecknetze wie die Kohlenstoffatome im Graphit, und für den Graphit wird ja auch manchmal angenommen, daß jedes Kohlenstoffatom zu einer Bindung im Sechsecknetz 3 Elektronen beisteuert. Die Rümpfe der Elektronen liefernden Calciumatome sind zwischen den Zinkatomschichten eingelagert und bewirken eine Verzerrung der Sechsecknetze.

Bis jetzt sind die hauptsächlichen Faktoren aufgeführt worden, welche man bis heute als maßgebend für die Zusammensetzung und Struktur intermetallischer Verbindungen erkannt hat. Für unser Problem ist aber noch eine Atomeigenschaft von einiger Bedeutung, und zwar handelt es sich um die Fähigkeit der Atome zur Bildung negativer Ionen.

Ersetzt man das Lösungsmittel Wasser durch das viel weniger reaktionsfähige flüssige Ammoniak, dann läßt sich die Existenz negativ geladener Atome bei einer viel größeren

Anzahl von Elementen nachweisen. Es wurde festgestellt, daß zumindest in den großen Perioden des Systems nur jene Elemente negative Ionen bilden, die 1—4 Stellen vor den Edelgasen stehen. Wie Tab. 7 zeigt, handelt es sich dabei z. T. um Ionen vom Typus der Polysulfidionen, in denen neutrale Atome an negativ geladene Atomionen angelagert sind. Die Ladung der negativen Ionen entspricht in allen Fällen der Wertigkeit des Elements gegen Wasserstoff. Elemente, die mehr als 4 Stellen vor den Edelgasen stehen, sind dagegen nicht mehr zur Bildung negativer Atomionen imstande.

Salze bestehen nun aus positiven und negativen Ionen. Salzartige Verbindungen darf man also nur von jenen Elementen erwarten, die zur Bildung negativer Ionen befähigt sind, also von den Elementen, die im Periodischen System 1—4 Stellen vor den Edelgasen stehen. Die Abgrenzung der Anionenbildner im Periodischen System wird also auch in der Stöchiometrie und Struktur ihrer Verbindungen zum Ausdruck kommen.

Tabelle 8.  
Zusammensetzung und Konstitution  
von Magnesiumverbindungen.

I	II	III	IV	V	VI	VII	
Echte Metalle			Anionenbildner				
			Mg—Al ( $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ )	Mg <sub>2</sub> Si	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	MgO	MgF <sub>2</sub>
Mg <sub>2</sub> Cu	MgZn	Mg <sub>3</sub> Ca <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Ge	Mg <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	MgS	MgCl <sub>2</sub>	
MgCu <sub>2</sub>	MgZn <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> Ga			MgSe	MgBr <sub>2</sub>	
	Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	MgGa					
		MgGa <sub>2</sub>					
Mg <sub>3</sub> Ag	Mg <sub>3</sub> Cd	Mg <sub>5</sub> In <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Sn	Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	MgTe	MgJ <sub>2</sub>	
MgAg	MgCd <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> In					
		MgIn					
		MgIn <sub>3</sub>					
Mg <sub>3</sub> Au	Mg <sub>3</sub> Hg	Mg <sub>5</sub> Tl <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Pb	Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>			
Mg <sub>5</sub> Au <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Hg	Mg <sub>2</sub> Tl					
Mg <sub>2</sub> Au	MgHg	MgTl					
MgAu	MgHg <sub>3</sub>						
			CaF <sub>2</sub> -Typ	Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Typ	NaCl- oder ZnO-Typ	TiO <sub>2</sub> -Typ od. Schichten-gitter	
Legierungsstrukturen							
Valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen mit „nichtmetallischen“ Strukturen							

Blei- oder Wismutatome nehmen nicht leicht negative Ladungen auf, man muß sie schon mit sehr unedlen, d. h. leicht Elektronen abgebenden Metallen vereinigen, damit sie sich dazu bereitfinden. Wählen wir als unedle Komponente das Magnesium, so zeigt Tab. 8 in der Tat eine scharfe Grenze zwischen den Magnesiumverbindungen der Anionenbildner und denen echter Metalle, die mehr als 4 Stellen vor den Edelgasen stehen. Von jedem Element aus der Gruppe der Anionenbildner existiert nur eine einzige Magnesiumverbindung, die valenzmäßig zusammengesetzt ist und eine Struktur hat, wie sie auch an zweifellos nichtmetallischen Verbindungen angetroffen wird. Elemente mehr als 4 Stellen vor den Edelgasen liefern dagegen meist mehrere Magnesiumverbindungen, die nicht valenzmäßig zusammengesetzt sind und Legierungsstrukturen aufweisen. Häufig liegen die Verhältnisse nicht so übersichtlich wie bei den Magnesiumverbindungen. Andere unedle Metalle als Magnesium bilden nämlich mit jedem Element 1—4 Stellen vor den Edelgasen meist mehrere Verbindungen. Betrachtet man aber nur die an unedlem Metall reichsten Verbindungen, so ergibt sich bis auf wenige Ausnahmen die gleiche Gesetzmäßigkeit wie beim Magnesium. Als Beispiel sind in Tab. 9 die Formeln der lithiumreichsten Verbindungen angeführt. Auch hier ist wiederum die Grenze zwischen Anionenbildnern und echten Metallen scharf ausgeprägt.

Tabelle 7.  
Negative Ionen der Elemente in flüssigem Ammoniak.

IV	V	VI	VII
Ge <sub>x</sub> <sup>4-</sup>	As <sup>3-</sup> As <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , As <sub>5</sub> <sup>3-</sup> , As <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> bis S <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
	Sb <sup>3-</sup> Sb <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , Sb <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	Se <sup>2-</sup> bis Se <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>
Sn <sub>3</sub> <sup>4-</sup>	Bi <sup>3-</sup> Bi <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Te <sub>2</sub> <sup>2-</sup> bis Te <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	J <sup>-</sup>
Pb <sub>3</sub> <sup>4-</sup> , Pb <sub>9</sub> <sup>3-</sup>	Bi <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , Bi <sub>9</sub> <sup>3-</sup>		

Tabelle 9.

Lithiumreichste Verbindungen der Elemente  
1—7 Stellen vor den Edelgasen.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Echte Metalle			Anionenbildner			
			Li <sub>4</sub> Sn Li <sub>4</sub> Pb	Li <sub>5</sub> As Li <sub>5</sub> Sb Li <sub>5</sub> Bi	Li <sub>2</sub> Se Li <sub>2</sub> Te	LiBr LiJ
L <sub>8</sub> Ag	LiZn Li <sub>3</sub> Cd Li <sub>6</sub> Hg	LiIn Li <sub>4</sub> Tl	?	LaF <sub>3</sub> -od. BiF <sub>3</sub> -Typ	CaF <sub>2</sub> -Typ	NaCl-Typ
Legierungsstrukturen		Valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen mit „nichtmetallischen“ Strukturen				

Verbindungen wie Li<sub>4</sub>Pb oder Li<sub>5</sub>Bi wird man also besser noch zu den Salzen rechnen, obwohl sie schon metallische Eigenschaften haben. Es sind aber schlechte Metalle, d. h. sie haben nur eine verhältnismäßig geringe Leitfähigkeit. Man braucht sich nicht zu scheuen, solche Verbindungen noch den Salzen zuzurechnen, wenn man bedenkt, daß auch das Steinsalz eine geringe metallische Leitfähigkeit bekommt, wenn man es mit genügend kurzwelligem Licht bestrahlt.

Es kann hier nicht auf die Ergebnisse eingegangen werden, die auf den Gebieten der Thermodynamik und Kinetik von Legierungen erhalten worden sind. Es ist lediglich versucht worden, in ganz groben Zügen und an wenigen Beispielen ein Bild über den heutigen Stand unserer Kenntnisse über die Stöchiometrie und die Konstitution intermetallischer Verbindungen zu entwerfen. Wir stehen

hier erst am Anfang, und viel mühselige Kleinarbeit wird noch zur Vollendung dieses Bildes erforderlich sein. Vier ordnende Gesichtspunkte sind bis jetzt gewonnen: Valenzelektronenkonzentration, Atomgröße, Bauverbände, Fähigkeit zur Anionenbildung. Man kann eine Reihe experimenteller Wege angeben, die uns weiterführen werden. Dazu gehört in erster Linie die röntgenographische Feststellung von Strukturanalogen intermetallischer Verbindungen und ihr Vergleich mit den Atomeigenschaften, ferner gehören dazu magnetische Messungen und vor allem auch Affinitätsbestimmungen. Durch Verfeinerung der Strukturanalyse wird man zu genaueren Aussagen über die Verteilung der Elektronendichte zwischen den Atomen in intermetallischen Verbindungen gelangen, und es ist sehr zu wünschen, daß die schönen Untersuchungen von Grimm, Brill u. Mitarb.<sup>11)</sup> in Oppau bald nach dieser Richtung ausgedehnt werden.

Der Fernerstehende, der nur die Fortschritte der empirischen Metalltechnik vor Augen hat, wird vielleicht nach dem Nutzen solcher Arbeit fragen. Wir treiben aber auch in der Wissenschaft eine Politik auf weite Sicht, und wir erstreben durch Grundlagenforschung eine umfassende Theorie, weil sie uns dem höchsten Ziel aller Wissenschaft näherbringt. Es besteht darin, Neues vorauszusagen. Für die Metallkunde wird sich dann die Möglichkeit zur planmäßigen Synthese metallischer Bau- und Werkstoffe mit vorgegebenen Eigenschaften eröffnen. Damit aber wird alle Grundlagenforschung letzten Endes zur Zweckforschung auf weite Sicht.

[A. 93.]

<sup>11)</sup> H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Naturwiss. **26**, 29, 479 [1938].

Neuere Ergebnisse aus der Kohlenhydratchemie<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. F. MICHEEL

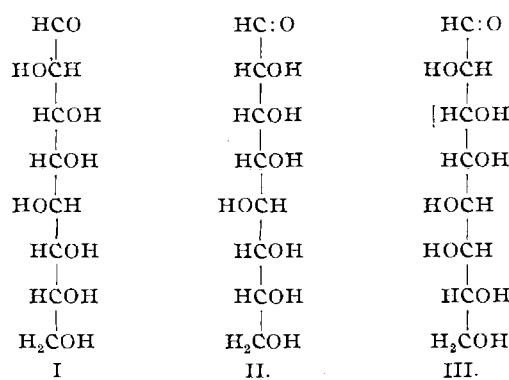
Chemisches Institut der Universität Münster (Westfalen)

Eingeg. 15. November 1938

Die Chemie der Mono- und Oligo-saccharide ist gekennzeichnet durch zwei Perioden besonders bedeutungsvoller Forschung, die unterbrochen und umschlossen sind von Zeiten ruhigerer Fortschritte. Die erste dieser Phasen liegt im letzten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts und ist im wesentlichen gekennzeichnet durch die konstitutive und konfigurative Aufklärung der Mono-saccharide. Sie ist verknüpft mit dem Namen *Emil Fischer*. Die zweite Phase liegt ungefähr in der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrzehnts. In ihr wurde die noch offene Frage der Spannweite der Lactolringe und, eng damit zusammenhängend, der Konstitution der Di- und höheren Oligo-saccharide gelöst. Diese Arbeiten wurden im wesentlichen durch *Irvine* begonnen und durch *Haworth*, *Hirst* und ihre Schule durchgeführt. Ganz ähnlich können auch in der Chemie der Poly-saccharide zwei Perioden besonders fruchtbare Forschung festgestellt werden: Die erste geht auf die Entdeckung des kristallinen Charakters der Cellulose auf Grund röntgenographischer Untersuchungen zurück (1920) und erreichte in der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrzehnts einen gewissen Höhe-

punkt. Die zweite ist seit dem Jahre 1937 zu erkennen; sie führt zum Ergebnis, daß viele Poly-saccharide wahrscheinlich aus verzweigten Ketten von Mono-sacchariden aufgebaut sind. Mit dieser Hervorhebung wichtiger Zeitabschnitte soll jedoch nicht gesagt sein, daß nicht auch in den dazwischenliegenden Zeiten bedeutsame Forschungsergebnisse unsere Kenntnis von den Kohlenhydraten stark gefördert hätten.

**Konfiguration.** Die Zahl der in ihrer Konfiguration nicht geklärten synthetischen höheren Mono-saccharide ist kürzlich um einige vermindert worden. So konnten die Strukturformeln der *d*- $\alpha$ - $\alpha$ - und der *d*- $\alpha$ - $\beta$ -Glucos-octose<sup>2)</sup> (I u. II), ferner die der *d*- $\alpha$ - $\alpha$ -Gala-octose<sup>3)</sup> (III) ermittelt werden<sup>4)</sup>.



<sup>1)</sup> Die Anregung zum Schreiben dieser Übersicht ging von der Redaktion aus, und ich folgte ihr, weil mein soeben erschienenes Buch „Chemie der Zucker und Poly-saccharide“ (Leipzig 1939) (im folgenden als „Buch“ zitiert) es mir erlaubt, in bezug auf manche Einzelheiten, die in diesem Rahmen nicht gebracht werden können, dorthin zu verweisen. Es sollen in diesem Aufsatz nur die für einen größeren Leserkreis wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt werden. Manches, was für den Kohlenhydratforscher bedeutungsvoll ist, mußte aus Platzmangel weggelassen werden. Die Einteilung des Stoffes erfolgte nach den gleichen Gesichtspunkten wie in dem genannten Buche.

<sup>2)</sup> Hockett u. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **60**, 622 [1938].

<sup>3)</sup> Maclay, Hann u. Hudson, ebenda **60**, 1034 [1938].

<sup>4)</sup> Über die Nomenklatur siehe Buch, S. 186.