

## Zur Entwicklung der Chemie intermetallischer Verbindungen

E. Zintl zum Gedächtnis

Die chemische Reaktionsfähigkeit der Metalle untereinander ist im 19. Jahrhundert kaum beachtet worden, obwohl die Technik bereits seit Jahrhunderten mit besonderem Vorteil Legierungen, d. h. metallische Mehrstoffsysteme, wie Messing, Bronze und Stahl, benutzt hat. Gewisse Eigenarten dieser Systeme, vor allem die Undurchsichtigkeit, haben die Ausarbeitung besonderer Untersuchungsmethoden erforderlich gemacht, ihre erfolgreiche Untersuchung baut weitgehend auf den systematischen Arbeiten über Gleichgewichte zwischen flüssigen und festen Phasen von *H. W. B. Roozeboom* u. Mitarb. auf. Die Mannigfaltigkeit der experimentellen Tatsachen wird in bekannter Weise in Zustandsdiagrammen zusammengefaßt, u. zw. können die Beobachtungen an den verschiedensten Stoffsystemen trotz aller Unterschiede im einzelnen auf wenige Grundtypen von Zustandsdiagrammen zurückgeführt werden. *G. Tammann* hat gezeigt, wie man aus Abkühlungskurven von Legierungen die Temperatur des Erstarrungsbeginns sowie des Erstarrungsendes ableiten kann, um hieraus das Zustandsdiagramm in wesentlichen Teilen zu entwerfen. Andere Methoden dienen zur Ergänzung, z. B. die Betrachtung von Schliffbildern erstarrter Legierungsproben sowie Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität. Über die im festen Zustande auftretenden Kristallarten, insbes. über polymorphe Umwandlungen, Mischkristallsysteme sowie über die Existenz intermediärer Kristallarten oder intermetallischer Verbindungen gibt jedoch die röntgenographische Untersuchungsmethode am unmittelbarsten Aufschluß, während andere Arbeitsverfahren immer nur mehr oder weniger indirekte Schlußfolgerungen über die im festen Zustand vorhandenen Phasen ermöglichen.

Nach Entwicklung der Untersuchungsmethoden auf physikalisch-chemischer Grundlage sind außerordentlich viele Arbeiten mit Einzelbeiträgen zur Kenntnis der Zustandsdiagramme metallischer Mehrstoffsysteme entstanden. Diese Arbeiten sind zu wesentlichen Teilen abseits von der allgemeinen Entwicklung der anorganischen Chemie ausgeführt und die aufgefundenen Beobachtungstatsachen über „intermetallische Verbindungen“ innerhalb des Arbeitskreises der anorganischen Chemie aus verschiedenen Gründen als fremdartig empfunden worden. Vor allem wohl, weil die Zusammensetzung intermetallischer Verbindungen in keiner Weise den sonst bekannten Valenzregeln folgt und jede Ordnung und Systematik durch die Vielzahl der beobachteten Verbindungen erschwert wird. So werden z. B. im System Hg—Na gesonderte Kristallarten mit folgenden Formeln beobachtet:  $\text{Hg}_2\text{Na}$ ,  $\text{Hg}_3\text{Na}$ ,  $\text{Hg}_4\text{Na}$ ,  $\text{HgNa}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Na}_3$  und  $\text{HgNa}_3$ . Diese Formeln beschreiben die Wirklichkeit aber nur näherungsweise, indem allgemein ein endlicher Homogenitätsbereich der einzelnen Kristallarten mit mehr oder weniger großem Überschuß des einen oder des anderen Metalls gegenüber der ganzzahligen stöchiometrischen Formel vorliegt. Erst in den letzten Jahren hat man erkannt, daß ähnliche Verhältnisse bei Oxyden, Sulfiden

und bei Verbindungen höherer Ordnung, z. B. bei Spinellen und Silicaten, auftreten.

Das geringe Interesse des Chemikers an intermetallischen Verbindungen wird noch durch einen weiteren Punkt bestimmt. Die Existenz intermetallischer Verbindungen macht sich zunächst nur beim Abkühlen oder Erwärmen der betr. Legierungssysteme sowie bei Korrosionsfragen bemerkbar, während definierte chemische Umsetzungen mit anderen Phasen, z. B. Schlackengleichgewichte oder Gasgleichgewichte, i. allg. bisher nicht untersucht worden sind. Insbes. bei den Carbidphasen als Übergangssystemen zwischen den eigentlichen intermetal-

lischen Verbindungen und den Verbindungen zwischen Metallen und Metalloiden tritt jedoch eine Reihe interessanter Gasgleichgewichte auf, die neuerdings besonders in Arbeiten von *R. Schenck* u. Mitarb. behandelt werden.

Unabhängig von der Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen für die Zwecke der Metallkunde hat sich jedoch auch die Grundlagenforschung in den letzten Jahren entwickelt. Und gerade aus den Laboratorien der anorganischen Chemie stammen Arbeiten, die eine wesentliche Bereicherung bedeuten, da die untersuchten Legierungssysteme nicht nur nach metalltechnischen, sondern überwiegend nach chemischen und atomphysikalischen Gesichtspunkten ausgesucht werden. Zugleich werden Untersuchungsmethoden benutzt, die nach vorangegangenen Erfolgen auf anderen Gebieten der Chemie besonders geeignet scheinen, ein tieferes Verständnis für Aufbau und energetische Bedingtheiten zu ermöglichen. Hierzu gehören sowohl röntgenographische Untersuchungen mit dem Ziel der Erforschung der genauen struktu-

rellen Ordnung der Atomschwerpunkte als auch raumchemische, thermochemische und magnetochemische Forschungen, wie im einzelnen die Arbeiten von *W. Biltz*, *W. Klemm*, *F. Laves*, *E. Vogt*, *F. Weibke*, *A. Westgren* und *E. Zintl* zeigen.

*Eduard Zintl* wurde am 21. Januar 1898 in Weiden in der Oberpfalz geboren. *Zintls* wissenschaftliche Tätigkeit begann im Laboratorium von *O. Hönigschmid* in München. Eine größere Reihe von Veröffentlichungen seit 1922 betrifft vor allem Atomgewichtsbestimmungen sowie Fragen der potentiometrischen Maßanalyse. Nach seiner Berufung als a. o. Professor nach Freiburg i. Br. (1928) hat *Zintl* vorzugsweise Fragen aus der Chemie der intermetallischen Verbindungen bearbeitet. Seit 1933 wirkte er als o. Professor und Direktor des Instituts für anorganische und physikalische Chemie an der T. H. Darmstadt. Von den dort neu aufgenommenen Arbeitsgebieten seien hier nur die Untersuchungen über Orthosalze von Sauerstoffsäuren, über Mischkristallbildung zwischen anorganischen Salzen mit verschiedenem Formeltypus sowie die Arbeiten über Siliciummonoxyd und Bormonoxyd genannt. Ein Teil der Arbeiten der letzten Jahre (seit 1936) ist aus einer Zusammenarbeit mit der I. G. Farbenindustrie A.-G., Bitterfeld, entstanden. Gerade hierfür hatte *Zintl* Arbeiten mit weitgesteckten Zielen begonnen, deren Ergebnisse wissenschaftlich und technisch grundsätzlich bedeutungsvoll schienen.

Im Mittelpunkt seiner wissenschaftlichen Arbeiten stehen die Untersuchungen zur Chemie intermetallischer Verbindungen. In Anerkennung der hier erzielten Erfolge erhielt er 1938 die *Liebig-*



Bildstelle des VDEh

(Foto Retzlaff)

Denkmünze des Vereins Deutscher Chemiker, anlässlich deren Verleihung er auf der Hauptversammlung in Bayreuth über Fragestellung und Ergebnisse berichtete<sup>1)</sup>. Am 17. Januar 1941, im Alter von nicht ganz 43 Jahren, erlag *Zintl* seiner schweren Krankheit. Allzufrüh ist ein Mann dahingeschieden, der mit besonderer Tatkraft und mit ausgezeichneten Erfolgen die verschiedenartigsten Fragestellungen der anorganischen Chemie bearbeitet hat und der als akademischer Lehrer seine Schüler in Vorlesung und im wissenschaftlichen Einzelunterricht des Laboratoriums meisterhaft zu fesseln und anzuregen wußte.

Es ist bemerkenswert, daß der Ausgangspunkt für die Arbeiten *Zintls* zunächst außerhalb des Gedankenkreises der Metallkunde liegt, indem nach den Übergängen zwischen salzartigen und metallischen Phasen gefragt wird<sup>2)</sup>. Dementsprechend werden nicht nur die Erstarrungsprodukte aus flüssigen Legierungen, sondern zugleich auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak mit Lösungen oder Suspensionen von Schwermetallverbindungen, z. B.  $\text{PbJ}_2$ , untersucht. Nach dem Prinzip der potentiometrischen Titration wurden polyanionige Salze, z. B.  $\text{Na}_4^+\text{Pb}(\text{Pb})_6^{4-}$  und  $\text{Na}_4^+\text{Pb}(\text{Pb})_8^{4-}$  in wasserfreiem Ammoniak als Lösungsmittel gefunden. Diese Verbindungen sind Analoga zu Polysulfiden, Polyseleniden und Polytelluriden. Auch ein amorphes Ammin des letztgenannten Salzes wird im festen Zustand gewonnen. Durch Erhitzen wurde ein ammoniakfreies Produkt von typisch metallischem Aussehen erhalten. Hier waren folgende Fragen zu entscheiden:

1. Liegt auch nach Entzug des Ammoniaks eine salzartige Verbindung mit einzelnen  $\text{Pb}(\text{Pb})_6^{4-}$ -Anion-Komplexen vor oder handelt es sich um Koordinationsgitter ohne abgeschlossene Inseln im Sinne von *Reis* und *Weissenberg*?

2. Ist das aus dem Ammin erhaltene Produkt identisch mit dem Erstarrungsprodukt einer Legierung mit dem Atomverhältnis  $\text{Na}:\text{Pb} = 4:9$ ?

Zur Entscheidung beider Fragen hat *E. Zintl* die Röntgenmethoden benutzt. Frage 2 konnte an Hand der identischen Pulverdiagramme für Produkte verschiedener Herstellungsart ohne weiteres im positiven Sinne entschieden werden. Zu Frage 1 wurde als Ergebnis erhalten: Es liegt ein typisches Koordinationsgitter vor. In der kubischen Elementarzelle sind im wesentlichen die Würfecken durch Na-Atome, die Flächenmitten durch Pb-Atome besetzt (Struktur analog zu  $\text{AuCu}_3$ ). Bei strenger Durchführung dieses Ordnungsprinzips müßte ein Atomverhältnis  $\text{Na}:\text{Pb} = 1:3$  vorhanden sein. Entsprechend dem experimentell gefundenen Homogenitätsbereich von etwa 27–31 At.-% ist jedoch eine Reihe von Punkten auf den Flächenmitten der Elementarzelle in statistischer Unordnung durch Na-Atome an Stelle von Pb-Atomen besetzt [Substitutionsmischkristall  $\text{NaPb}_3 + \text{Na}$ -Überschuß, entsprechend der Formel:  $\text{Na}(\text{Pb}, \text{Na})_3$ ]. Die Formelangaben  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  oder  $\text{Na}_4\text{Pb}_5$  (wie von anderer Seite formuliert), entsprechend 31 bzw. 29 At.-% Na, können zwar einen unmittelbaren analytischen Befund beschreiben, sind aber durchaus ungeeignet, auch nur angenähert ein Bild von dem strukturellen Aufbau dieser Kristallart zu geben. Fragestellung und Ergebnis dieser Untersuchung sind für eine große Anzahl von weiteren Untersuchungen *Zintls* charakteristisch.

Die experimentellen Anordnungen dieser Arbeiten, insbes. für die Titrations mit Lösungen in flüssigem Ammoniak, können als Musterbeispiele chemischer Experimentierkunst gelten. Bei der außerordentlich leichten Oxydierbarkeit der einzelnen Stoffsysteme muß Luftsauerstoff peinlichst ausgeschlossen werden. Dies gilt auch für die anschließenden röntgenographischen Untersuchungen. Die sichere Handhabung der hierzu notwendigen experimentellen Methoden und Kunstgriffe ist eine wichtige Voraussetzung für nachfolgende Arbeiten über Legierungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen.

Die Einzelergebnisse bilden weiterhin den Ausgangspunkt für eine Ordnung und Systematik der in verschiedenen Systemen gefundenen intermetallischen Verbindungen. Aus dem Bereich salzartiger Verbindungen ist zunächst bekannt, daß die jeweils stabilste Gitterstruktur durch folgende Punkte bestimmt wird:

1. Verhältnis der Zahl der positiven Ionen zur Zahl der negativen Ionen (gleich dem umgekehrten Verhältnis der Valenzzahlen = Ladungszahlen).

2. Verhältnis von Kationenradius zu Anionenradius.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 52, 1 [1939].

<sup>2)</sup> *E. Zintl, J. Goubeau u. W. Dullenkopf*, Z. physik. Chem. Abt. A 154, 1 [1931]; *Zintl u. A. Harder*, ebenda Abt. A 154, 47 [1931]; *E. Zintl u. W. Dullenkopf*, ebenda Abt. B 18, 188 [1932]; *E. Zintl u. H. Kaiser*, Z. anorg. allg. Chem. 211, 113 [1933].

3. Elektronenkonfiguration der äußeren Schalen der beteiligten Ionen (damit gleichbedeutend: Deformierbarkeit der Elektronenhüllen sowie Tendenz zum Übergang zu unpolare Bindung).

Es kann vermutet werden, daß auch bei intermetallischen Verbindungen die jeweils stabilste Gitterstruktur von vorstehenden Bestimmungsstücken abhängt. Gleichzeitig sind aber auch die Ladungszahlen der einzelnen Metallionen und die Konzentration der Leitungselektronen für die Gitterstruktur maßgebend. Bei typischen Salzen fehlen die Leitungselektronen. Dadurch ist zugleich festgelegt, daß in Salzen die Ladungszahlen der positiven und negativen Ionen im umgekehrten Verhältnis der Ionenzahlen stehen, da insgesamt Elektronenneutralität vorhanden sein muß. Im Bereich der intermetallischen Verbindungen können wir jedoch auch bei gegebenem Atomverhältnis ganz verschiedene Ionenladungsverhältnisse und Zahlen der Leitungselektronen e<sup>-</sup> finden. Hier seien nur einige Beispiele für das Atomverhältnis 1:1 angeführt:  $\text{Li}^+\text{Al}^{3+}\text{e}_4^-$ ;  $\text{Cu}^+\text{Zn}^{2+}\text{e}_7^-$ ;  $\text{Mg}^{2+}\text{Tl}^{3+}\text{e}_5^-$  <sup>3)</sup>. Grundsätzlich sind daher im Bereich der intermetallischen Verbindungen gleiche oder zum mindesten nahe verwandte Gitterstrukturen unter folgenden Bedingungen zu erwarten:

1. Gleiches Verhältnis der Atomzahlen der Komponenten.
2. Annähernd gleiches Verhältnis der Ionenradien.
3. Vergleichbare Konfiguration der äußeren Elektronenschalen der vorhandenen Ionen.
4. Gleiche Ladungszahlen der beteiligten Ionen.
5. Gleiche Zahl der Leitungselektronen.

Es ist bereits seit längerer Zeit aufgefallen, daß gewisse Kristallstrukturen in den verschiedensten Legierungsreihen wiederkehren, auch wenn vorstehende Bedingungen nur teilweise erfüllt sind.

Besonders bekannt sind die Regeln von *Hume-Rothery*:

1.  $\beta$ -Messing-Struktur (kubisch-raumzentriertes Gitter) wird häufig gefunden, wenn das Verhältnis von Valenzelektronensumme zu Atomzahlsumme gleich 3:2 ist (z. B.  $\text{Cu}^+\text{Zn}^{2+}\text{e}_7^-$ ;  $\text{Cu}_3^+\text{Al}^{3+}\text{e}_4^-$ ;  $\text{Al}^{+++}\text{Ni e}_5^-$ ).

2.  $\gamma$ -Messing-Struktur (kubische Struktur mit 52 Atomen je Elementarzelle) wird häufig gefunden, wenn das Verhältnis von Valenzelektronensumme zu Atomzahlsumme gleich 21:13 ist (z. B.  $\text{Cu}^+\text{Zn}^{2+}\text{e}_7^-$ ;  $\text{Cu}_3^+\text{Al}^{3+}\text{e}_4^-$ ;  $\text{Zn}^{++}\text{Ni}_5\text{e}_{10}$ ).

3.  $\epsilon$ -Messing-Struktur (hexagonal dichteste Packung) wird häufig gefunden, wenn das Verhältnis von Valenzelektronensumme zu Atomzahlsumme gleich 7:4 ist (z. B.  $\text{Cu}^+\text{Zn}^{2+}\text{e}_7^-$ ;  $\text{Cu}_3^+\text{Sn}^{4+}\text{e}_7^-$ ;  $\text{Zn}_7^{++}\text{Fe e}_{14}$ ).

Indem die Regeln von *Hume-Rothery* nur das Verhältnis von Valenzelektronenzahl zu Atomzahlsumme zur Gitterstruktur in Beziehung setzen, ist allerdings die Gültigkeit dieser Regeln beschränkt, da gemäß obiger Übersicht auch andere Faktoren für die Kristallstruktur mitbestimmend sind. Auf diese Gültigkeitsgrenzen hat *Zintl* ausdrücklich hingewiesen, als kubisch raumzentrierte Gitterstrukturen auch für die Verbindungen  $\text{LiAg}$ ,  $\text{LiAl}$ ,  $\text{LiGa}$ ,  $\text{LiIn}$ ,  $\text{LiTl}$ ,  $\text{NaIn}$ ,  $\text{NaTl}$ ,  $\text{MgHg}$ ,  $\text{MgTl}$ ,  $\text{CaTl}$  und  $\text{SrTl}$  mit einem Verhältnis von Valenzelektronensumme zu Atomzahlsumme gleich 1, 2 oder 2,5 aufgefunden worden sind<sup>4)</sup>. Im allg. gilt die *Hume-Rothery*sche Regel nicht mehr, wenn der eine der beiden Legierungspartner ein Alkali- oder Erdalkalimetall ist. In zusammenfassender Übersicht formuliert *U. Dehlinger*<sup>5)</sup>: Kristallstrukturen im Sinne der Regeln von *Hume-Rothery* finden sich häufig (aber keineswegs immer) in Legierungsreihen der Metalle der sog. Mischungsgruppe I (Cu, Ag, Au, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt) mit Metallen der Mischungsgruppe II (Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, In, Si, Ge, Sn, As, Sb).

Im Gegensatz hierzu ist das Auftreten der  $\text{MgCu}_2$ -Struktur nicht wesentlich an bestimmte Zahlen der Valenzelektronen gebunden. Neben gewissen Bedingungen über die Konfiguration der äußeren Elektronenhülle sind hier in erster Linie die Größenverhältnisse der Bausteine entscheidend. Als die Strukturgleichheit von  $\text{BiK}_2$  und  $\text{MgCu}_2$  gefunden wurde, hat *Zintl* bereits darauf hingewiesen, daß das Verhältnis der Atomradien von Bi und K im wesentlichen gleich dem Verhältnis für Mg und Cu ist<sup>6)</sup>. Als Atomradius ist hierbei der halbe Wert des kleinsten Abstandes je zweier Atome in den reinen Metallen eingesetzt, wobei dieser Abstand in verwickelter Weise durch Ionenradius und Raumbeanspruchung der Leitungselektronen

<sup>3)</sup> Auf die Schwierigkeiten einer sinngemäßen Definition der Zahl der Leitungselektronen und der Größe der Ionenladungen kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Die Formelangaben sind nur Ausgangspunkt für weitere Annäherungen.

<sup>4)</sup> *E. Zintl u. G. Brauer*, Z. physik. Chem., Abt. B 20, 245 [1933].

<sup>5)</sup> Gitteraufbau metallischer Systeme, S. 96, erschienen in: Handbuch der Metallphysik. Herausgegeben von G. Masing, Band I, Teil 1, Leipzig 1935.

<sup>6)</sup> *E. Zintl u. A. Harder*, Z. physik. Chem., Abt. B 18, 206 [1932].

bestimmt wird. *F. Laves* hat zahlreiche weitere Struktur-analoga (z. B.  $\text{AgBe}_2$ ,  $\text{TiBe}_2$ ,  $\text{TiCo}_2$ ) gefunden und nachgewiesen, daß in allen Strukturen das Verhältnis der Atomradien der Bestandteile im wesentlichen gleich ist<sup>7)</sup>. Entsprechendes gilt auch für die Strukturtypen der Verbindungen  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  und  $\text{MgZn}_2$ .

Durch die vergleichende Betrachtung von Kristallstrukturen gelangte *Zintl* zu neuen wichtigen Aussagen für eine andere Gruppe von intermetallischen Verbindungen. Zunächst konnte er die Ergebnisse der Untersuchungen über polyanionige Salze in flüssigem Ammoniak in folgendem Satz zusammenfassen: In den großen Perioden des Periodischen Systems bilden nur diejenigen Elemente negative Ionen, die 1, 2, 3 oder 4 Stellen vor einem Edelgas stehen<sup>8)</sup>. *Zintl* hat jedoch weiter geschlossen, daß auch in Abwesenheit von Ammoniak die Verbindungen der Alkalimetalle sowie des Magnesiums mit Elementen, die 1 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehen, im wesentlichen salzartig konstituiert sind, indem hier vorzugsweise gewisse einfache Strukturtypen gefunden werden, wie sie bei typischen Ionenverbindungen beobachtet werden. Diese Zusammenhänge wurden erstmalig 1933 formuliert<sup>8)</sup> und in den folgenden Jahren durch zahlreiche Einzeluntersuchungen belegt. Z. B. wird  $\text{CaF}_2$ -Struktur sowohl für Oxyde, Sulfide und Telluride der Alkalimetalle als auch für die Verbindungen des Magnesiums mit Silicium, Germanium, Zinn und Blei gefunden. In erster Näherung können daher die Formeln  $\text{Mg}_2^2+\text{Si}^{4-}$ ,  $\text{Mg}_2^2+\text{Ge}^{4-}$ ,  $\text{Mg}_2^2+\text{Sn}^{4-}$  und  $\text{Mg}_2^2+\text{Pb}^{4-}$  benutzt werden. Die Strukturen der Verbindungen  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  und  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  entsprechen den Strukturen von Oxyden dreiwertiger Metalle (z. B.  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Ebenso ist die Struktur von  $\text{Na}_3\text{As}$ ,  $\text{K}_2\text{As}$ ,  $\text{Li}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{K}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Bi}$  und  $\text{K}_3\text{Bi}$  weitgehend ähnlich der  $\text{LaF}_3$ -Struktur.

Weitere Überlegungen *Zintls* betreffen den Aufbau der NaTi-Strukturen<sup>9)</sup>. Hier wurde gefunden, daß die Abstände Na—Na, Na—Ti und Ti—Ti jeweils gleich sind, obwohl der

Abstand Na—Na im reinen Natrium wesentlich größer ist als der Abstand Ti—Ti im reinen Thallium. Dieser Befund zeigt zunächst, daß die Rechnung mit festen „Atomradien“ in metallischen Systemen nicht sinnvoll ist. *Zintl* stellte die Arbeitshypothese auf, daß die Ti-Atomschwerpunkte als „tragende Konstruktion“ des Gesamtgitters mit der Symmetrie eines Diamantgitters auch durch quasidiamantartige Elektronenbindungen miteinander verknüpft sind, wozu das Alkalimetall die dem Thallium noch fehlenden Elektronen liefert; die Alkaliionen sind in das Gesamtgitter in passender Weise eingelagert.

Vorstehende Beispiele mögen die wesentlichsten Punkte der *Zintls*chen Gedankengänge über die Beziehungen zwischen Gitterstruktur und Elektronenzuständen erläutern<sup>10)</sup>. *Zintl* war sich durchaus bewußt, daß der Schluß von der Gitterstruktur auf die Elektronenzustände nur indirekt sein kann — wenn auch in gewissen Fällen (z. B.  $\text{Na}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{Pb}$  usw.) außerordentlich wahrscheinlich. Weitere Untersuchungen nach anderen Methoden sind notwendig. *Zintl* hat bereits die Ausführung magnetischer Messungen vorbereitet und in Veröffentlichungen wiederholt auf deren Bedeutung hingewiesen. Derartige Messungen führen zu Aussagen über den Elektronenzustand der einzelnen Atomrumpfhüllen, wie besonders *W. Klemm* und *E. Vogt* in einer großen Reihe von Arbeiten gezeigt haben. Nicht minder wichtig sind elektrische Messungen (z. B. Leitfähigkeit, Hall-Effekt), die zu unmittelbaren Aussagen über die jeweils vorhandenen Leitungselektronen führen.

*Zintl* ist die Fortführung dieser Arbeiten nicht mehr vergönnt gewesen. Die Herausstellung bestimmter Grundtypen intermetallischer Verbindungen ist aber ein wichtiger Ausgangspunkt für weitere Forschungen. Die weitgehende Durcharbeitung der Legierungssysteme mit Alkalimetallen und Erdalkalimetallen erscheint besonders wertvoll, da bei sehr unedlen Partner (= praktisch vollständige Kationbildung) gewisse Grenzfälle wie Bildung salzartiger Verbindungen ( $\text{Na}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  usw.) bevorzugt auftreten. Diese Systeme — ebenso wie die NaTi-Strukturen — sind daher für weitere Untersuchungen in physikalischer Richtung besonders lohnend.

[A. 78.]

Carl Wagner.

<sup>10)</sup> Vgl. hierzu die ausführliche Darstellung von *F. Laves*, Eduard Zintls Arbeiten über die Chemie und Struktur der Legierungen, Naturwiss. 29, 228 [1941].

## Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung\*)

Von Prof. Dr. A. NEUHAUS, T. H. Darmstadt, Mineralog. Institut

### Inhaltsübersicht<sup>1)</sup>.

- I. Beispiele und allgemeine Eigenschaften anomaler Mischkristalle.
- II. Gesetzmäßige Kristallabscheidung bzw. -verwachsung.
  1. Aufwachsung von isomorphen Mischkristallen aufeinander. — 2. Gesetzmäßige Abscheidung nicht isomorph mischbarer, aber noch strukturell ähnlicher Kristallgitter aufeinander. — 3. Gesetzmäßige Verwachsung völlig fremdartiger Substanzen miteinander. — 4. Gesetzmäßige Verwachsungen in der Mineralwelt. — 5. Gesetzmäßige Abscheidung von organischen Substanzen. — 6. Bindungsart und orientierte Abscheidung bzw. gesetzmäßige Verwachsung.
- III. Neue Ergebnisse an anomalen Mischsystemen.
  1. System Phthalsäure—Methylrot. — 2. System Phthalsäure—Methylenblau. — 3. Gemischt anorganisch-organische Systeme.
- IV. Zur Deutung der anomalen Mischsysteme.
  1. Geometrische Gesetzmäßigkeiten. — 2. Energetische Bedingungen. — 3. Bildungsmechanismus und Aufbau.
- V. Zusammenfassung.

### I. Beispiele und allgemeine Eigenschaften der anomalen Mischkristalle.

Definieren wir normale Mischkristalle nach *H. G. Grimm* und *V. M. Goldschmidt* als physikalisch homogene Mischsysteme, deren Komponenten

1. analogen chemischen Formeltypus
2. analoge Kristallstruktur<sup>2)</sup>
3. hinreichende Ähnlichkeit entsprechender Bausteinradien und
4. genügend übereinstimmende Zustände der Elektronen, insbes. der Bindungselektronen (Bindungsart)

<sup>2)</sup> Nachschrift eines Vortrags, gehalten auf der gemeinsamen Sitzung des „Bezirksvereins Südbayern des Vereins Deutscher Chemiker“ und der „Münchener Chemischen Gesellschaft“ am 20. Februar 1941, München, Technische Hochschule.

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Arbeiten:

- I. *A. Johnsen*, Die anomalen Mischkristalle, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1903 (II. Bd.) 97.
- II. *O. Mügge*, ebenda, Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A, 16, 335 [1903].
- III. *L. Royer*, Recherches expérimentales sur l'épitaixie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes, Bull. Soc. franc. Mineral. 51, 7 [1928].
- IV. *Spangenberg-Neuhaus*, Künstlich gefärbte Kristalle als Beispiele sog. anomaler Mischkristalle und ihre mineralchemische Bedeutung, Chem. d. Erde 5, 437 [1930].
- V. *A. Neuhaus*, Über anomale kristallisierte Mischsysteme mit nur organischen Komponenten sowie mit einer anorganischen Wirt- und einer organischen Gastkomponente.
- VI. *H. Seifert*, Die anomalen Mischkristalle, I—III, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 19, 103 [1935], 20, 324 [1936], 22, 185 [1937].

<sup>3)</sup> Es ist also nicht streng identische Kristallstruktur erforderlich! D. h. Gleichheit der Raumgruppe od. Symmetrieklasse werden nicht verlangt. Wohl aber ist es notwendig, daß die beiderseitigen Raumanordnungen durch mäßige Deformationen ineinander überführbar sind.

aufweisen, so bleibt noch eine ganze Anzahl von kristallisierten Mischphasen übrig, die die obigen Bedingungen nur teilweise erfüllen, die aber ohne Zweifel nicht zu den bloßen, d. h. von kristallstrukturellen Einflüssen des Adsorbers unabhängigen Adsorptionen (Mitfällungen) gerechnet werden können.

Nach dem Vorgang von *A. Johnsen*<sup>3)</sup> faßt man solche Mischphasen unter der Sammelbezeichnung „Anomale Mischkristalle“ zusammen, wobei der Ausdruck „anomal“ lediglich besagt, daß allen Vertretern dieser im übrigen durchaus heterogenen Gruppe von Mischsystemen irgendwie „nicht-normal-isomorphes“ Verhalten eignet. Typische Beispiele bringt Tab. 1 auf S. 528.

Bei den anomalen Mischsystemen handelt es sich also um den Einbau einer Substanzart A (genannt Fremdschubstanz bzw. Gastsubstanz) in das Kristallgitter einer chemisch und strukturell von dieser verschiedenartigen, u. zw. meist sehr verschiedenartigen, Substanzart B (genannt Trägerkristall bzw. Wirtkristall). Einen derartigen Einbau wollen wir hinfort kurz als „artfremden Einbau“ bezeichnen. Einige allgemeine Eigenschaften mögen derartige anomale Systeme bzw. derartige Systeme mit artfremdem Einbau näher kennzeichnen:

1. Das Verhältnis von Trägergitter (Wirt) und Fremdschubstanz (Gast) der Tabelle 1 ist nicht umkehrbar, d. h. der Einbau gelingt allgemein nur einseitig bzw. er ist einseitig stark bevorzugt.
2. Die Menge an eingelagerter Fremdschubstanz ist bei den verschiedenen Beispielen sehr verschieden und ändert sich sehr mit den jeweiligen Versuchsbedingungen. So gelang es, Eisensalmiak mit maximal etwa 15%, Nickelsalmiak mit maximal etwa 7% Gastsubstanz herzustellen, während bei den diluten Färbungen (Gruppe 2) bisher nur Mengen von der Größenordnung  $1/10$ — $1/1000$  % eingebaut werden konnten. Letzteres gilt zugleich für viele Vertreter der Gruppen 3 u. 4 b, deren Erkennung und Auffindung demgemäß sehr schwierig ist und bisher vielfach dem Zufall (z. B. durch Gefrierpunktsanomalien) überlassen blieb.

<sup>3)</sup> Die anomalen Mischkristalle, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1903 (II. Bd.) 97.