

Zur Morphologie der Flüssigkeiten*

Von Prof. Dr. K. LOTHAR WOLF, Halle, Institut f. physikalische Chemie

I.

Damit Verwirrung beseitigt und Unklarheiten behoben würden, die sich auf einem der wichtigsten Gebiete morphologischer Forschung in den letzten Jahrzehnten eingestellt hatten, wurde vom Verein Deutscher Chemiker und von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft vor kurzem ein engerer Ausschuß mit der Aufgabe betraut, richtungweisende Aussagen zu machen, was unter Isomorphie zu verstehen sei. Nachdem man hier anfänglich eine Fülle empirischen Materials aus dem Bereich der kristallin-festen Körper einer vergleichenden Betrachtung unterzogen hatte, kam man zu der — für den mit morphologischem Denken Vertrauten keineswegs überraschenden — Erkenntnis, daß der Begriff der Isomorphie eine echte Idee, ein *εἶδος*, ein Urbild sei, welches eine Grundtatsache stofflichen Verhaltens im Sinne eines nicht weiter reduzierbaren Urphänomens für alle Gebiete wissenschaftlicher Erkenntnis (einschließlich der Mathematik) umschreibe¹⁾. Die allgemeinste und weitestreichende Fassung des Begriffes der Isomorphie und der damit eng verwandten Begriffe der Homöomorphie und der Homologie gibt, wie erst kürzlich²⁾ M. Steck zeigte, auf Grund von Betrachtungen über Gestalt, über Gleichheit und über Ähnlichkeit, d. h. auf Grund von Symmetriebetrachtungen, die Mathematik.

Für die einzelne naturwissenschaftliche Disziplin, in der es nicht mehr darauf ankommt zu definieren, was Isomorphie sei, sondern festzustellen, wann zwei oder mehr Körper miteinander isomorph seien, folgt aus der Natur des Isomorphiebegriffes als einer urbildlichen und nicht ursächlichen Denken entsprungenen Idee, daß die realen Stoffe sich dem im Begriff gefaßten Bild stets nur annähern können, ohne daß ein einzelner Fall das Urbild je vollkommen vertreten könnte. Das heißt aber, daß wir bei der Betrachtung realer Stoffe nie — etwa im Sinne einer algebraischen Gleichung — feststellen können, hier ist Isomorphie, sondern daß wir vielmehr durch Aufzeigen einer Reihe von Kriterien, deren Häufung erst beweisend ist, aussagen können, daß zwei oder mehr Körper in mehr oder weniger lohmem Maße zueinander im Verhältnis der Isomorphie stehen. Man kann das an einem Schema wie folgt verdeutlichen:



Dabei werden bei kristallinen Körpern³⁾, an welchen Isomorphieüberlegungen im Bereich der unbelebten Körper bisher ausschließlich angestellt wurden, die Kriterien der Strukturgleichheit (Isotypie) und der Mischbarkeit, da sie am leichtesten zugänglich sind, vorzüglich herangezogen in der Art, daß ihr gleichzeitiges Zutreffen für die Feststellung, daß Isomorphie vorliege, meist bereits als hinreichendes Kriterium angesehen wird⁴⁾.

Wendet man diese Definition der Isomorphie auf (ideale) Gase an, so erscheinen diese alle als miteinander ideal isomorph, da praktisch alle Kriterien, vor allem dasjenige der Isotypie und der beliebigen Mischbarkeit erfüllt sind. Beachten wir, daß Gas = Chaos den Zustand völliger molekularer Unordnung meint, so erkennen wir zugleich, daß der Begriff der Isomorphie oder Gleichgestaltigkeit dann trivial wird, wenn die betrachtete Gestalt die Ungeformtheit selbst ist.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse, wenn wir die Frage nach der Isomorphie bei Flüssigkeiten stellen: Hier

* Nach einem am 20. Oktober 1943 vor der Ortsgruppe Darmstadt des Vereins Deutscher Chemiker gehaltenen Vortrag.

¹⁾ Für das Gebiet der chemischen Morphologie haben in den letzten Jahren vor allem C. Weygand und K. L. Wolf auf diesen, die eigentliche Verwandtschaftslehre im Bereich der Stoffe erst begründenden Sachverhalt wiederholt und verschiedentlich hingewiesen.

²⁾ Mathematisch als Begriff und Gestalt, Heft 12 der Schriftenreihe „Die Gestalt“, Halle 1942.

³⁾ D. h. sowohl an kristallin-festen als auch an kristallin-flüssigen Körpern.

⁴⁾ Neben der Mischbarkeit und der Isotypie gewinnt in letzter Zeit das Kriterium der Impfverwandtschaft an Bedeutung, das von C. Weygand vielfach verwandt und von A. Neuhaus als der allgemeinste Ausdruck sowohl der drei- als auch der zweidimensionalen Verwandtschaftsbeziehungen angenommen worden ist.

besteht, wenn auch in anderer Art als bei den kristallin-festen Körpern, Ordnung. An Stelle der den ganzen Kristall in periodischer Wiederkehr durchziehenden Fernordnung tritt die in der Umgebung allein des einzelnen molekularen oder übermolekularen Bausteins bestehende Nahordnung, an Stelle des Gittertypus die Koordinationszahl, an Stelle der Isotypie die Gleichkoordinierung⁵⁾ oder Homöotypie⁶⁾. Da auch Mischbarkeit nicht mehr wie bei Gasen stets, sondern wie bei kristallin-festen Körpern nur beschränkt herrscht, tritt auch diese als Kriterium hervor, und so zeigt sich alsbald, daß die Frage nach der Isomorphie bzw. Homöomorphie bei Flüssigkeiten legal und sinnvoll gestellt werden kann und gestellt werden muß. Damit taucht aber zugleich die Frage nach der *μορφή*, nach der inneren Gestalt auf, die stets mehr ist als die — in gewissen Fällen vielleicht auch mit Röntgenstrahlen nachweisbare — Geometrie der Nahordnung. Es ist das die Frage, welche unter dem Zwang des Schemas, Flüssigkeit sei ein amorphes Etwas zwischen zwei idealen Grenzzuständen, das man nach Belieben bald als ein unvollkommenes Gas, bald (quasi-Verständnis!) als einen quasi-Kristall ansehen könne, lange nicht ernst genommen worden war.

In diesem Sinne mag es verstanden werden, wenn im folgenden eine Reihe von Beobachtungen und Überlegungen unseres Halleschen Instituts zusammenfassend dargestellt wird unter dem gemeinsamen Aspekt, einen Weg zur Morphologie des flüssigen Zustandes zu finden, wobei das wichtige Gebiet der kristallinen Flüssigkeiten zunächst bewußt vernachlässigt wird. Ich bitte dabei, da es sich um einen Vorstoß in Neuland handelt, zugleich um Nachsicht, wenn die Einheitlichkeit dessen, was gebracht wird, zurzeit noch weniger in einem lückenlosen Zusammenhang der Tatsachen als im erstrebten Ziel ersichtlich wird.

II.

Die in der Flüssigkeit bestehende bewegliche Ordnung erkennen wir am einfachsten aus der äußerlich das Wesen der Flüssigkeit am unmittelbarsten aufzeigenden Eigenschaft, der Tropfbarkeit. Die einer sich selbst überlassenen und allen äußeren Kräften entzogenen endlichen Flüssigkeitsmenge eigentümliche Tropfengestalt ist — soweit nicht kristallinflüssige Körper vorliegen — diejenige der Kugel als derjenigen körperlichen Form, welcher bei gegebenem Volumen die kleinste Oberfläche zukommt. Jedem Versuch, die Oberfläche zu vergrößern, setzt die Flüssigkeit unter dem Einfluß der zwischen den sie konstituierenden Teilchen tätigen zwischenmolekularen Kräfte einen Widerstand entgegen; diesen messen wir als die gegen diesen bei der Vergrößerung der Oberfläche um die Flächeneinheit zu leistende mechanische Arbeit in der Oberflächenspannung σ von der Dimension erg cm⁻² oder, wenn wir — wie stets bei vergleichend-chemischer Betrachtung — auf das Mol beziehen, in der als molare Oberflächenarbeit $\sigma_M = \sigma V_M^2 / N_L^{1/2}$ zu bezeichnenden Arbeit, welche dann geleistet werden muß, wenn die Oberfläche entgegen der Wirkung der zwischenmolekularen Anziehungskräfte um einen solchen Betrag vergrößert wird, daß ein Mol, d. h. N_L der die Flüssigkeit konstituierenden Teilchen neu in die Oberfläche gebracht werden. Nun ist eine Molekül im Innern der Flüssigkeit von mehr von ihresgleichen umgeben, als wenn sie sich in der Oberfläche befindet. Die Größe der molaren Oberflächenarbeit muß demnach bei gegebener zwischenmolekularer Kraft von der Zahl derjenigen Molekülen bestimmt sein, deren Anziehungsbereich die Molekül auf ihrem Weg zur Oberfläche entzogen wird. Diese Zahl unmittelbar aus der Größe der Oberflächenarbeit zu bestimmen, ist nicht möglich, da auch die Größe der ihrerseits wieder stoffspezifischen zwischenmolekularen Kräfte mit in den Betrag der Oberflächenspannung eingeht. Hier führt indes folgender Weg zum Ziel:

Wenn eine Molekül verdampft, d. h. aus dem Flüssigkeits- in den Dampfraum überführt wird, wird sie dem Anziehungsbereich aller mit ihr in Wechselwirkung stehenden Molekülen entzogen. Die hierzu bei isothermer Verdampfung insgesamt erforderliche, auf ein Mol, d. h. N_L zu verdampfender

⁵⁾ K. L. Wolf: Theoretische Chemie, Teil 3, Leipzig 1943, S. 500 ff.

⁶⁾ Unter Homöotypie soll dabei, entsprechend den Vorschlägen der Göttinger Besprechung, die Erscheinung gleichartiger koordinativer Nahordnung verstanden werden.

Teilchen bezogene Energie bezeichnen wir als die molare innere Verdampfungswärme λ_{iM} der Flüssigkeit. Wird eine Molekel nur bis zur Oberfläche gebracht, so wird sie offenbar aus dem Anziehungsbereich einer kleineren Anzahl von Molekülen entfernt. Die hierfür insgesamt aufzubringende Energie mißt die gesamte molare Oberflächenenergie Σ_M . Diese ist größer als σ_M , da bei der Oberflächenvergrößerung nicht nur mechanische Arbeit geleistet wird, sondern der Flüssigkeit, wenn die Oberflächenvergrößerung isotherm geschehen soll, auch noch eine bestimmte Wärmemenge zugeführt werden muß, welche zum Ausgleich derjenigen Abkühlung dient, welche die Flüssigkeit bei der Vergrößerung ihrer Oberfläche dadurch erfährt, daß vorzugsweise die schnelleren Moleküle unter einer mit einer Verkleinerung der mittleren Geschwindigkeit v bzw. der makroskopisch meßbare Temperatur bestimmenden inmittleren Quadrate v^2 verbundenen Störung der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung in die Oberfläche gelangen. Die für diesen Temperaturausgleich aufzuwendende Wärmemenge beträgt $-T \frac{d\sigma_M}{dT}$; Σ_M hat also den Betrag $\sigma_M - T \frac{d\sigma_M}{dT}$

Der Quotient $\frac{\lambda_{iM}}{\Sigma_M} = \varphi$

ist dann, da bei der Bildung des Quotienten die Stärke der bei beiden Vorgängen in gleicher Weise wirksamen zwischenmolekularen Kräfte sich heraushebt, bestimmt durch das Verhältnis aus der Zahl Z derjenigen Molekülen, deren Anziehungsbereich eine Molekel bei der Verdampfung, und der Zahl $Z - X$ derjenigen Molekülen, deren Einwirkung sie beim Wechsel vom Innern zur Oberfläche entzogen wird. Der Quotient muß also unmittelbar Rückschlüsse auf den die Zahl der nächsten Nachbarn bestimmenden Zustand der Nahordnung im Innern der Flüssigkeit und an ihrer Oberfläche zulassen.

Man hat nun — ein typisches Beispiel der Vernachlässigung morphologischer Gegebenheiten — offenbar im Anschluß an solche Überlegungen, welche auch zu der Konstanten a der van der Waalsschen Gleichung führten, indem man die Molekel als Massenpunkt ansah und ihr rein formal einen Anziehungsbereich nach Art von Abb. 1 umschrieb, gefolgt, die Molekel habe, wenn sie in die Oberfläche gebracht sei, gerade den halben Weg der Verdampfung zurückgelegt, und hat entsprechend

in einer unter dem Namen des Stefanschen Satzes bekannten Überlegung gefolgt, der Quotient φ müsse den Wert 2 haben. In der Formulierung

$$\varphi = \frac{\lambda_{iM}}{\Sigma_M} = 2 \quad (1)$$

geht dieser Satz auch heute noch in die Lehrbücher ein⁷⁾.

Tatsächlich zeigt jedoch eine Durchsicht des experimentellen Materials, daß φ stets — und oft um ein Vielfaches — größer ist als 2. Der Trugschluß, der zu der Beziehung (1) führte, läßt sich indes leicht wie folgt beseitigen: Die Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte ist nur kurz, so daß im Abstand des Molekeldurchmessers vom Mittelpunkt einer betrachteten Molekel die Kräfte bereits so stark abgefallen sind, daß der Beitrag aller weiter entfernten Nachbarn zur

Wechselwirkungsenergie nur noch einige Prozent ausmacht⁸⁾. Ist aber nur der Einfluß der der Molekel unmittelbar oder wie man sagt „in erster Sphäre“ koordinierten Nachbarn für die Größe der Wechselwirkungsenergie entscheidend, so hat die Molekel, wie Abb. 2 zeigt, wenn sie in die Oberfläche gebracht ist, da sie selbst eine endliche Ausdehnung hat, keineswegs noch den halben

Weg der Verdampfung zurückgelegt. Es muß also stets

$$\varphi > 2$$

sein. Eine quantitative Durchführung dieser Betrachtung

⁷⁾ Z. B. A. Eucken: Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1930, S. 196 und 249.
⁸⁾ J. N. Stranski, Z. physik. Chem. B **38**, 451 (1937).

⁹⁾ H. Dunken, H. Klaproth u. K. L. Wolf, Kolloid-Z. **91**, 232 [1940], und K. L. Wolf u. R. Grafe, ebenda **98**, 257 [1942] sowie ausführlicher R. Grafe, Diss. Halle 1942.

ergibt dann⁹⁾, daß, solange wenigstens der Assoziationszustand im Dampf und der Flüssigkeit der gleiche ist,

$$\varphi = \frac{Z}{Z - X} \quad (2)$$

sein soll, wenn Z die Zahl der eine Molekel im Flüssigkeitsinneren, X diejenige der sie in der Oberfläche unmittelbar umgebenden Nachbarn ist.

In den Flüssigkeiten ist nun die einzelne Molekel dem Gleichverteilungssatz zufolge in Rotation begriffen; da deren Frequenz im allg. groß ist gegenüber der Stoßzahl, nimmt sie — soweit wenigstens von extrem anisotropen Molekeln gestalten, welche Annäherungen an kristallin-flüssiges Verhalten bedingen, abgesehen wird — als kleinste kinetische Einheit im Mittel der Zeit einen kugelförmigen Raum in Anspruch. Wir können also die chemisch einheitliche Flüssigkeit auf Grund der aus der geringen Kompressibilität abzuleitenden Vorstellung bester Raumerfüllung wie eine dichteste Packung von lauter gleich großen Kugeln behandeln, in deren Innerem jede Molekel in erster Sphäre von 12 von ihresgleichen umgeben ist ($Z = 12$). Die Oberflächenkoordinationszahl X beträgt dagegen, wie Abb. 3 zeigt, je

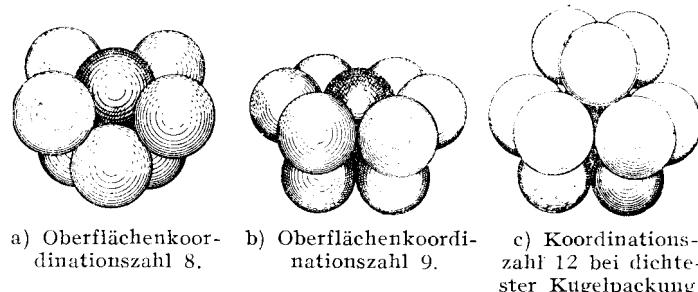


Abb. 3.

nachdem, wie die Oberfläche schneidet, 8 oder 9. In chemisch einheitlichen, nicht assoziierenden Flüssigkeiten sollten demnach, sofern die vorausgesetzte Art der Nahordnung besteht, für φ Werte von 3 oder 4, bzw. da in der Flüssigkeitsoberfläche die Anordnungen von Abb. 3a und 3b nebeneinander vorliegen dürften, solche zwischen 3 und 4 erwartet werden. Tab. 1 bestätigt mit dieser Erwartung die vorausgesetzte

Tabelle 1.

Stoff		Stoff	
CS ₂	3,1	Aceton	3,8
CCl ₄	3,2	Nitrobenzol	3,8
CS ₄	3,2	Anilin	3,4
Cyclopentan	3,3	Chlорbenzol	3,2
Cyclohexan	3,3	Brombenzol	2,8
Hexan	3,4	Jodbenzol	3,0
Benzol	3,4	CH ₃ Cl	3,5
Dioxan	3,8	C ₂ H ₅ I	3,5
Tetrahydrofuran	2,9		

räumliche Nahordnung der Koordinationszahl $Z = 12$ und läßt zugleich in dem Schwanken der Werte zwischen den Grenzen 3 und 4 deutlich werden, daß diese Ordnung sich nicht starr durch die ganze Flüssigkeit und ihre Oberfläche erstreckt, oder mit anderen Worten, daß eine in der Umgebung der einzelnen Molekel bestehende Ordnung aufs Ganze gesehen noch eine gewisse Willkür zuläßt, auf welcher u. a. auch die im Vergleich zu derjenigen der kristallinen Körper geringe Zähigkeit der isotropen Flüssigkeiten beruht. So gibt das Verhältnis von Verdampfungswärme und Oberflächenenergie eine erste orientierende Kenntnis von dem die Flüssigkeit morphologisch, d. h. ihrem Wesen nach vom Gas sowohl als auch vom Kristall absetzenden, in der Umgebung der einzelnen Molekel bestehenden Ordnungszustand^{10,11)}.

Anders als bei den unter der Voraussetzung angenäherter dichter Kugelpackung der Koordinationszahl 12 zu betrachtenden chemisch einheitlichen Flüssigkeiten liegen die Ver-

¹⁰⁾ Soweit die Stoffe in flüssigem Zustand stark zur Übermolekelnbildung neigen, wird φ scheinbar noch größer als 3—4, da dann in der gemessenen Verdampfungswärme λ_{iM} noch die Dissoziationswärme der Übermoleküle enthalten ist. So ist es zu verstehen, daß für φ bei den Alkoholen Werte bis zu 10 gefunden werden.

¹¹⁾ Kürzlich kam R. Haul (Z. physik. Chem. B **55**, 331 [1943]) hinsichtlich unserer in Anmerkung 9 genannten, gemeinsam mit Dunken u. Klaproth durchgeführten Untersuchung auf Grund falscher Auslegung eines einleitenden Satzes zu der Meinung, wir hätten innere und äußere Verdampfungswärme verwechselt; die in der Haul, m. W. schon im Manuscript bekannten und bereits 1942 in den Nova Acta Leopoldina erschienenen Halleschen Dissertation von R. Grafe mitgeteilten Zahlenwerte zeigen indes, daß wir tatsächlich die auch von Haul gemeinten inneren Verdampfungswärmen benutzt haben. Auf die übrigen Ausführungen des Herrn Dr. Haul einzugehen, erübrigt sich, da sich wesentlich Neues gegenüber unserer Anschaunung — wenigstens für Flüssigkeiten — offenbar nicht ergibt.

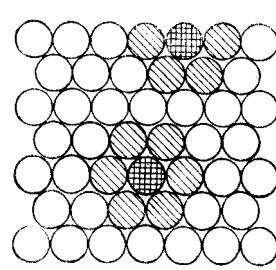


Abb. 2.

Weg der Verdampfung zurückgelegt. Es muß also stets

$$\varphi > 2$$

sein. Eine quantitative Durchführung dieser Betrachtung

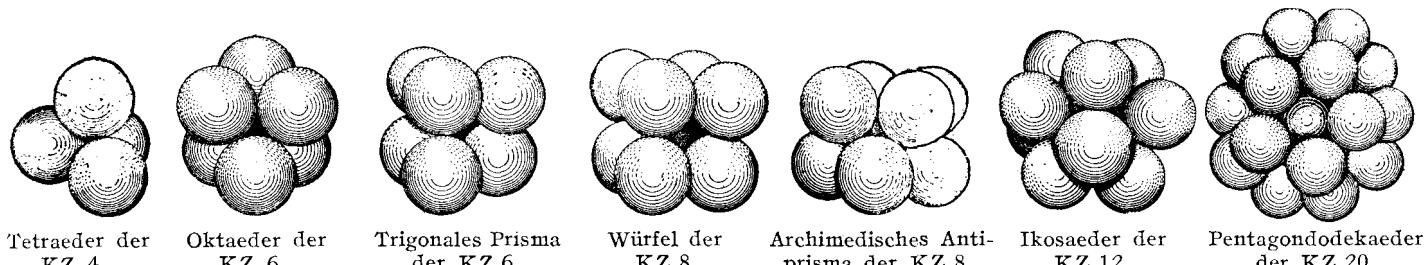


Abb. 4.

hältnisse bei Flüssigkeitsgemischen, bei denen die Größenverhältnisse bzw. Gestaltverschiedenheiten der miteinander vergesellschafteten Molekelnarten von der Art sind, daß dichtester Packung andersartige Formen der Nahordnung besser angepaßt sind. Bleiben wir bei solchen Stoffen, deren Moleküle einfach, d. h. hier in ihrer räumlichen Erstreckung nicht stark anisotrop sind, so daß der von der einzelnen Molekül im Mittel eingenommene Raum unter Berücksichtigung der thermischen Rotation als weitgehend kugelförmig angesehen werden kann, so ergibt sich, daß die der Koordinationszahl 12 entsprechende ikosaedrische (Abb. 4) bzw. kubooktaedrische (Abb. 3c) Nahordnung im Innern der Flüssigkeit nur so lange bevorzugt erscheint, wie der zu $\sqrt{V_{MA}/V_{MB}}$ bestimmte Quotient r_A/r_B aus den effektiven Radien r_A und r_B der Moleküle etwa zweier miteinander molekular durchmischter Stoffe A und B die Grenzen von 0,90 nicht unterschreitet bzw. von 1,80 nicht überschreitet¹²⁾, da, sofern nur der Radienquotient diese Grenzen verläßt, an Stelle der Nahordnungsformen der Koordinationszahl 12 andere symmetrische Anordnungen niedriger bzw. höherer Koordinationszahl (Abb. 4) treten können. In diesen Fällen muß damit gerechnet werden, daß φ außerhalb der Grenzen von 3 und 4 liegende Werte annimmt. D. h. es sollte, sofern nur

Tabelle 2.

Stoffgemisch	$\left(\frac{\Delta\varphi}{\varphi}\right)_{\max}$ (in %)	$c_{1\max}$	r_A/r_B	r_B/r_A
Dichteste Kugelpackung (Z = 12)			1,000	1,000
Chem. einh. Flüssigkeiten				
Benzol-Cyclopentan	0	—	1,000 0,981	1,019
Benzol- CCl_4	0	—	0,973	1,028
CCl_4 -Cyclohexan	0	—	0,963	1,038
Cyclohexan-Heptan	0	—	0,950	1,053
Benzol-Cyclohexan	0	—	0,937	1,067
Dioxan-Cyclohexan	0	—	0,924	1,082
CCl_4 -Hexan	0	—	0,915	1,094
Ikosaeder-Packung (Z = 12)			0,904	1,105
Benzol-Hexan	+11,5	0,47	0,890	1,124
Dioxan-Hexan	+27,0	0,60	0,877	1,140
Würfelpackung (Z = 8)			0,731	1,368

der Radienquotient r_A/r_B der Moleküle zweier miteinander gemischter flüssiger Stoffe hinreichend von 1 verschieden ist, φ für das Gemisch andere Werte annehmen, als man auf

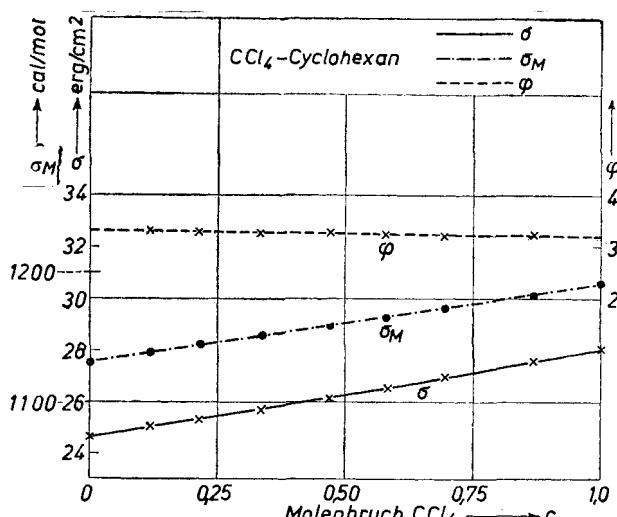


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung für Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan.

¹²⁾ Näheres über den Radienquotienten siehe R. Grafe, Diss. Halle (Nova Acta Leopoldina, 12, 141 [1942]) und K. L. Wolf: Theoret. Chemie Leipzig 1943, S. 352.

Grund der einfacher Additivität entsprechenden Beziehung $\varphi_{12} = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$ erwarten würde. Die Beobachtung ergibt, daß tatsächlich, solange r_A/r_B den Wert 0,9 nicht unterschreitet, φ sich linear mit der Konzentration ändert (Abb. 5), d. h. die Abweichungen $\Delta\varphi$ von dem nach obiger Be-

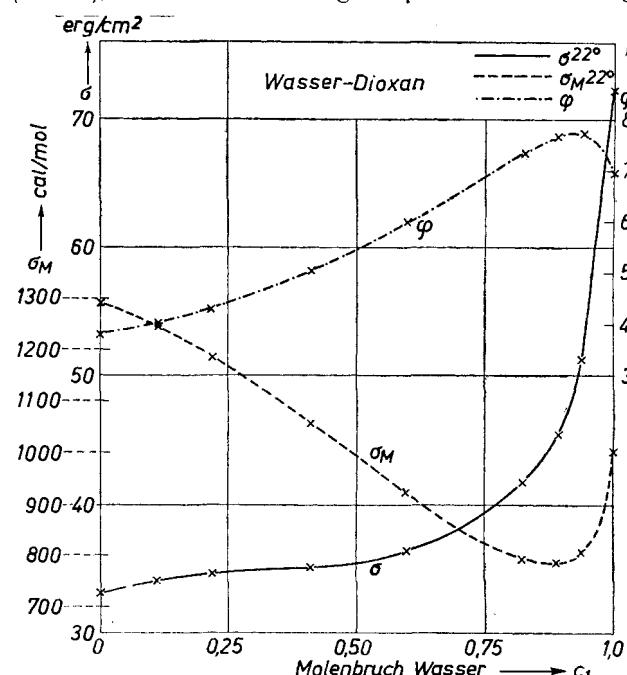


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung für Mischungen von Wasser und Dioxan.

ziehung berechneten Wert von φ gleich Null sind, daß dagegen, sobald nur die Grenze 0,9 für r_A/r_B unterschritten wird, φ in komplexer Weise von dem im Molenbruch c gemessenen Mischungsverhältnis abhängt (s. Abb. 6) und $\Delta\varphi$ recht be-

Tabelle 3.

Stoffgemisch	$\left(\frac{\Delta\varphi}{\varphi}\right)_{\max}$ %	$c_{1\max}$	r_A/r_B	r_B/r_A
Dichteste Kugelpackung (Z = 12)			1,000	1,000
Cyclohexanol-Cyclohexan	+3,5	0,65	0,992	1,008
Cyclopentanol-Cyclopentan	+4,0	0,60	0,989	1,012
Nitrobenzol-Cyclohexan	+25,0	0,55	0,982	0,019
Dioxan-Anilin	+2,0	0,75	0,978	1,023
Cyclopentan-Cyclohexanol	+1,0	0,60	0,962	1,039
i-Propanol-Benzol	-1,5	0,40	0,951	1,051
Dioxan-Chlorbenzol	-1,5	0,55	0,943	1,061
Hexan-(Propionsäure) ₂	+1,5	0,10	0,943	1,060
Dioxan-Nitrobenzol	+0,5	0,60	0,941	1,063
i-Propanol- CCl_4	-8,5	0,57	0,926	1,080
Ikosaeder-Packung (Z = 12) ..			0,904	1,105
Benzol-Hexanol	-4,0	0,59	0,895	1,119
Glykol-Tetrahydrofuran	+7,5	0,77	0,882	1,134
Äthanol-Dioxan	-15,5	0,60	0,882	1,135
Äthanol-Benzol	-16,0	0,69	0,869	1,151
Glykol-Dioxan	-2,5	0,25	0,868	1,152
i-Propanol-Hexan	-9,0	0,50	0,849	1,178
Äthanol- CCl_4	-17,0	0,68	0,846	1,188
Äthanol-Cyclohexan	-16,5	0,57	0,814	1,228
Äthanol-Hexan	-15,0	0,52	0,775	1,290
Würfelpackung (Z = 8) ..			0,731	1,368
Wasser-Tetrahydrofuran	+36,0	0,91	0,605	1,655
Wasser-Dioxan	+16,5	0,89	0,595	1,680
Pentagondodekaeder-Packung (Z = 20) ..			0,554	1,804
Oktaeder-Packung (Z = 6) ..			0,412	2,427
Tetraeder-Packung (Z = 4) ..			0,225	4,444

trächtliche Werte erreicht (Tab. 2, in welcher die größte Abweichung des beobachteten vom berechneten φ -Wert und die zugehörigen Molenbrüche bezogen auf die jeweils erstgenannte Flüssigkeit angegeben sind). Daß diese Einflüsse der Größenverhältnisse auch dann noch durchschlagen, wenn einer der beiden Mischungspartner zur Übermolekelpbildung neigt, möge schließlich Tab. 3 zeigen, in der die Abweichung $\Delta\varphi_{\max}$ für diejenigen Gemische, deren zugehöriger Radienquotient r_A/r_B in den Bereich der Koordinationszahl 12 fällt, nur in zwei von 10 Fällen größer als 4% ist, während 11 Gemische, für welche der Radienquotient diese Bedingung nicht mehr erfüllt, nur eine einzige Abweichung von weniger als 4% und sieben von über 15% erkennen lassen. Daraus mag hinreichend deutlich werden, daß es auch beim Mischen von Flüssigkeiten so etwas wie isomorphe Vertretbarkeit gibt.

III.

Das Beispiel Dioxan-Wasser führt uns an einem extremen Beispiel vor Augen, wie die Eigenschaften eines Flüssigkeitsgemisches außer durch die Art der zwischenmolekularen Kräfte auch durch metrische Beziehungen in den Molekabmessungen bestimmt werden. Betrachten wir diese Einflüsse etwas näher, so ergibt sich folgendes: Für das Zustandekommen molekular-disperser Durchmischung zweier (oder mehrerer) Flüssigkeiten sind gewisse etwa in der Größe der Mischungs- und Solvationswärmen meßbare energetische Voraussetzungen erforderlich. Doch ist diese Mischbarkeit — ebenso wie bei kristallin-festen Stoffen — nicht allein auf den Energieumsatz zurückzuführen. Vielmehr sind auch Beziehungen in Gestalt und Größe der molekularen (bzw. übermolekularen) Bau-Steine von Einfluß, durch welche aus der Fülle der kausal-mechanisch möglichen Formen das wirklich Seiende auswählend determiniert wird. Wir können diese Einflüsse heute in ihren Anfängen qualitativ übersehen: Dipolfreie Stoffe z. B. sind, da die hier tätigen Dispersionskräfte unspezifisch und nahezu additiv sind, gemeinhin unbeschränkt miteinander mischbar. Der geringe Betrag der Mischungswärmen weist auf einen entsprechend kleinen Unterschied der Energieinhalte der chemisch einheitlichen Flüssigkeiten und ihrer Mischungen hin. Beispiele der Nichtmischbarkeit sind hier — wenigstens in einfachen Fällen — nicht bekannt. Doch kann eine verborgene Tendenz zur Entmischung bei solchen dipollos-dipolosen Flüssigkeitsgemischen an dem Auftreten von Oberflächenaktivität erkannt werden, die ja anzeigt, daß bei geringen Zusätzen einer der beiden unvermischten Komponenten zur anderen zunächst keine gleichmäßige molekulardisperse Durchdringung, sondern eine Verdrängung der einen Komponente in die Oberfläche, d. h. aber eine partielle Entmischung stattfindet, die erst bei Zugabe größerer Mengen des aktiven Stoffes im Sinne statistischer Durchdringung überwunden wird. Solange Oberflächenaktivität nicht besteht, können Flüssigkeitsgemische dieser Art wie rein mechanische Vermengungen räumlich dicht gepackter Molekülen angesehen werden. Sind dagegen die aus der molaren Raumbeanspruchung d. h. aus den Molvolumina V_{MA} und V_{MB} zweier miteinander zu mischender unpolarer Flüssigkeiten zu berechnenden Radien r_A und r_B des von der einzelnen Molek im Mittel von Raum und Zeit eingenommenen, wie oben ausgeführt, praktisch kugelförmigen Raumes so sehr voneinander verschieden, daß der Radienquotient r_A/r_B ($= \sqrt{V_{MA}/V_{MB}}$) die oben genannten Grenzen der KZ 12 unterschreitet, so daß also bei dichter Packung der Moleküle an Stelle der durch die KZ 12 bestimmten kosaedrischen bzw. kubooktaedrischen Nahordnungen eine

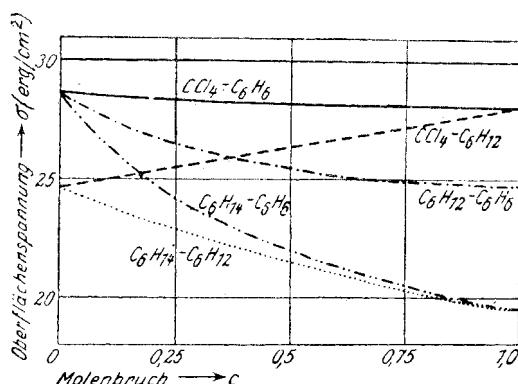


Abb. 7. Oberflächenspannung von Flüssigkeitsgemischen bei 22°.

der anderen oben veranschaulichten symmetrischen Nahordnungen treten kann, so kommen, wie die im Falle des Gemisches $C_6H_6-C_6H_{12}$ ($r_A:r_B = 0,890$) beobachtete Grenzflächenaktivität (Abb. 7) zeigt, damit neue die Mischbarkeit und die Eigenschaften der Mischung bestimmende Einflüsse zur Geltung, die etwa gleich dem zu setzen sind, was man bei kristallin-festen Körpern als isomorphe Vertretbarkeit zu bezeichnen gewohnt ist. Entsprechend werden auch bei Mischungen von Dipolflüssigkeiten mit solchen, deren Mo-

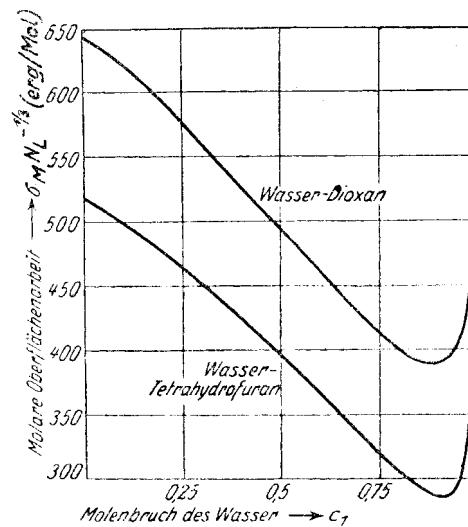


Abb. 8. Konzentrationsabhängigkeit der molaren Oberflächenarbeit bei 22°.

lekeln dipolfrei sind, ganz bestimmt, durch die Möglichkeit der Übermolekelpbildung noch vervielfältigte Möglichkeiten koordinativer Nahordnung erstrebt. Wenn auch hier noch die Größenverhältnisse der Ausbildung übermolekularer Ordnungszustände besonderer Symmetrie entgegenkommen, so entstehen molekular-übermolekulare Mischungen hoher innerer Organisation, wie sie etwa in den Mischungen von

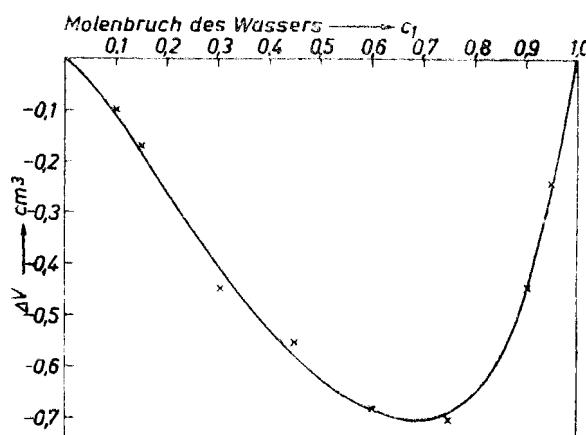


Abb. 9. Volumenänderungen ΔV beim Mischen von Wasser und Dioxan bei 15°.

Tetrahydrofuran oder Dioxan und Wasser vorliegen, bei denen die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung (Abb. 8), der Zahl φ (Abb. 6), der Raumbeanspruchung (Abb. 9) und der mittleren Molgewichte auf eine entscheidende Bedeutung der dem Radienquotienten entsprechenden Pentagonoldekaeder-Packung der KZ 20 hinweisen.

IV.

Es ist die Nahordnung, deren Bestehen die Flüssigkeit grundsätzlich vom Gas unterscheidet. Da mit steigender Temperatur jeder Ordnungszustand schließlich dem Unordnungsstreben der Wärmebewegung erliegt, findet auch die für das Flüssigsein wesentliche Nahordnung und damit das Flüssigsein selbst mit steigender Temperatur schließlich ein Ende: oberhalb einer bestimmten, durch die Stärke der zwischenmolekularen Kräfte und die Gestalt der Moleküle festgelegten, also stoffspezifischen Temperatur T_k besteht der Stoff als Flüssigkeit nicht mehr. Das Zusammenbrechen der Nahordnung begründet also die unter dem Namen der

kritischen Temperatur empirisch bekannte obere Grenze des Existenzbereichs der Flüssigkeit. Für eine quantitative Behandlung weise folgende Überlegung den Weg¹³⁾:

Das dichteste Kugelpackung der KZ 12 zugehörige Molvolumen V_{M12} ist mit dem von einem Mol, d. h. N_L Molekülen massiv erfüllten Raum, dem sog. wahren Molvolumen

$$V_w = \frac{4\pi}{3} r^3 N_A \text{ verknüpft durch die Beziehung}$$

$$V_{M12}/V_w = 1,35 \quad (3)$$

Bei endlicher Temperatur besteht — bedingt durch die Oszillations- und Rotationsbewegungen der Moleküle — eine mit steigender Temperatur zunehmende Auflockerung des Packungsverbandes, so daß an Stelle des V_w und V_{M12} bestimmenden Molekularradius r ein den im Mittel von einzelnen Molekülen beanspruchten Raum messender scheinbarer Molekularradius $r' > r$ tritt. Zufolge dieser durch die Wärmebewegung bedingten Auflockerung bricht, wenn schließ-

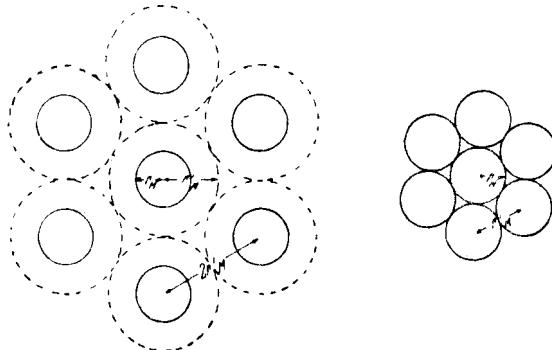


Abb. 10. Schema der Packung der Moleküle bei der kritischen Temperatur.

lich mit steigender Temperatur der Raum zwischen zwei Molekülen im Mittel etwa so groß geworden ist, daß eine andere Molekül zwischen ihnen ohne besonderen Energieaufwand hindurchtreten kann, d. h. wenn r' etwa gleich $2r$ geworden ist (s. Abb. 10), die Nahordnung zusammen. Bedingung des Auftretens der kritischen Temperatur ist also, daß

$$r' = 2r \quad (4)$$

oder $V_{M12} = 8 V_w$ (5)

ist. Nun ist $V_{M12} = 1,35 V_w$ (3)

und laut Erfahrung $V_{M12} \approx 3$ (6)

und $b \approx 4 V_w$ (7)

Also ist $V_{M12} \approx 12 V_w$ (8)

oder wegen (3) $V_{M12} \approx 8 V_w$ (9)

Die aus der Nahordnung gezogene Folgerung (4) und damit die angenommene Nahordnung selbst werden also durch die Erfahrung bestätigt.

V.

Um weiter ins einzelne zu kommen, betrachten wir abschließend als Beispiel die beim Mischen von Flüssigkeiten auftretende Abweichung ΔV der molekularen Raumbeanspruchung V_{M12} beob. von der nach der primitiven Mischungsregel¹⁴⁾)

$$V_{M12} \text{ ber.} = c_1 V_{M1} + c_2 V_{M2} \quad (10)$$

zu erwartenden Raumbeanspruchung V_{M12} beob., d. h. die Größe

$$\Delta V = V_{M12} \text{ beob.} - V_{M12} \text{ ber.} \quad (11)$$

Bei Mischungen nichtassoziiierender, d. h. im wesentlichen

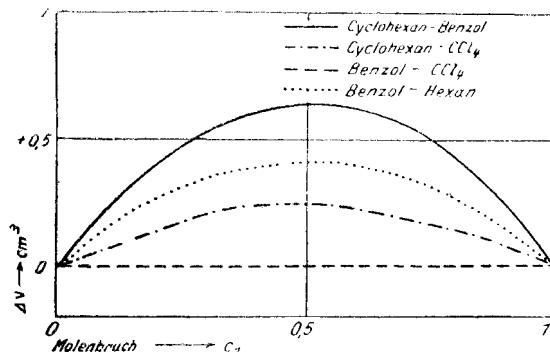


Abb. 11. Volumenänderungen beim Mischen bei 22°.

¹⁴⁾ K. L. Wolf, Nova Acta Leopoldina 11, 542 [1942].

unpolarer Flüssigkeiten besteht entsprechend positiven ΔV Werten fast durchgehend Aufweitung. Ferner ist ΔV nach dem Molenbruch symmetrisch, indem nämlich die Aufweitung beim Molenbruch 0,5 ihren maximalen Wert erreicht und beiderseits in gleicher Weise zu den Molenbrüchen 0 und 1 abfällt (s. Abb. 11, die einige experimentell gewonnene Ergebnisse darstellt). Bedenkt man, daß das makroskopisch messbare Volumen eine jeweils über große Molekülzahlen gemittelte Größe darstellt, in der auch die augenblicklichen lokalen Abweichungen von der mittleren Nahordnung mit erfaßt werden, und nimmt man einmal die Aufweitung als gegeben an und sieht in ihr nur einen Ausdruck dafür, daß sich

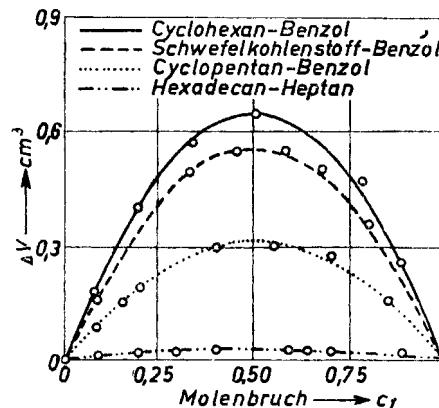


Abb. 12. Vergleich der berechneten Kurve mit den beobachteten ΔV -Werten (bei 22°).

ganz allgemein verschiedene Dinge räumlich schlechter packen lassen als gleiche, so kann man, ausgehend von dem morphologischen Prinzip, daß Ähnliches von Ähnlichem am vollkommensten gelöst werde, mit H. Dunken¹⁵⁾ den Ansatz machen, daß die Änderung von ΔV in der Nähe des Molenbruchs 0,5 minimal, d. h. daß

$$\frac{d(\Delta V)}{dc} = 0 \quad (12)$$

sei für $c = 0,5$ und daß die Änderung von ΔV um so größer sei, je weiter man von der beiden reinen Komponenten ähnlichen Mischung vom Molenbruch 0,5 entfernt, d. h. daß

$$d(\Delta V) \sim (0,5 - c) dc = a (0,5 - c) dc \quad (13)$$

sei. Durch Integration folgt daraus, wenn noch für die beim Molenbruch 0,5 bestehende, d. h. die maximale Abweichung das Zeichen ΔV_{\max} verwandt wird, daß

$$\Delta V = 4 \Delta V_{\max} (c - c^2) \quad (14)$$

$$\frac{\Delta V}{\Delta V_{\max}} = 4 \cdot (c - c^2) \quad (15)$$

sein soll. Die Übereinstimmung des nach (14) berechneten Konzentrationsverlaufs der Volumenaufweitung mit den Be-

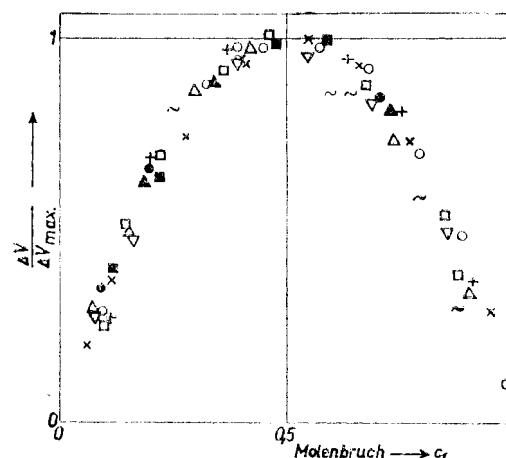


Abb. 13. Gleichheit der reduzierten Volumenaufweitung bei zehn verschiedenen Mischungsreihen aus dipolfreien Flüssigkeiten.

× Schwefelkohlenstoff-Dioxan	▲ Cyclohexan-Benzol
⊕ Schwefelkohlenstoff-Cyclohexan	● Hexadecan-Heptan
○ Schwefelkohlenstoff-Benzol	■ Tetrachlorkohlenstoff-Cyclohexan
△ Propionsäure-Hexan	~ Dioxan-Cyclohexan
□ Hexan-Benzol	▽ Cyclopentan-Benzol

¹⁴⁾ Über die Anwendung der Mischungsregel siehe K. L. Wolf: Theoret. Chemie, Leipzig 1943, S. 506 ff., über ihre Anwendung auf die Raumbeanspruchung der Flüssigkeiten auch K. L. Wolf, H. Frahm u. H. Harms, Z. physik. Chem. B 36, 237 [1937].

¹⁵⁾ Ebenda 53, 264 [1943].

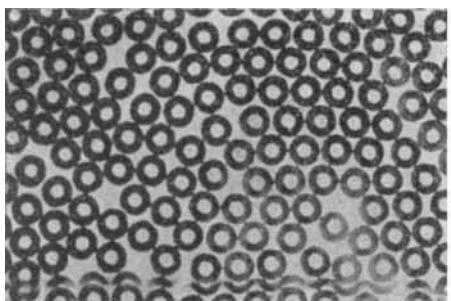


Abb. 14. Molenbruch der Ringe = 1,0.

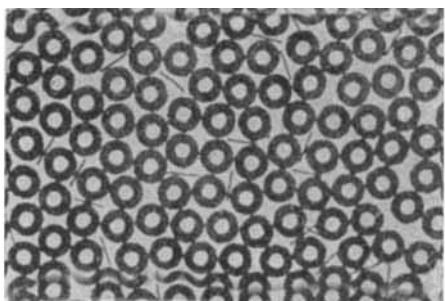


Abb. 15. Molenbruch der Ringe = 0,8.

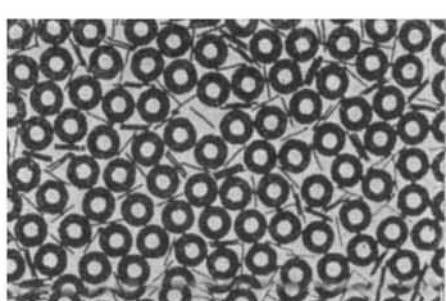


Abb. 16. Molenbruch der Ringe = 0,4.

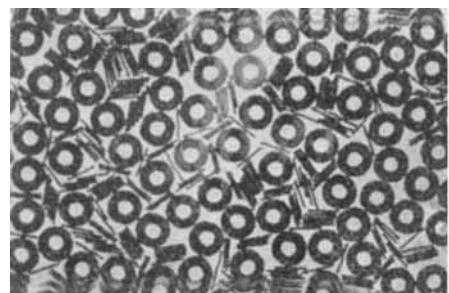


Abb. 17. Molenbruch der Ringe = 0,2.

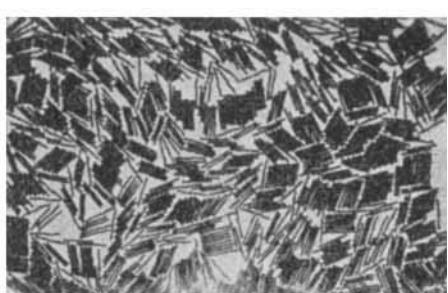


Abb. 18. Molenbruch der Stifte = 1.

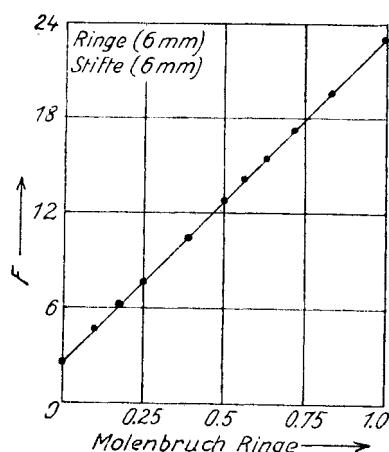


Abb. 19. Volumina F für Gemische von Ringen (Durchmesser 6 mm) und Stiften (Kantenlänge 6 mm). Die Volumenaufweitung ΔF sind durchweg = 0.

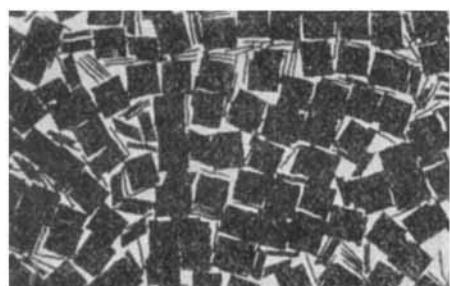


Abb. 20. Molenbruch der Stifte = 0,8.

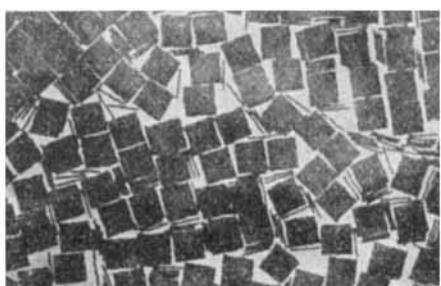


Abb. 21. Molenbruch der Stifte = 0,6.

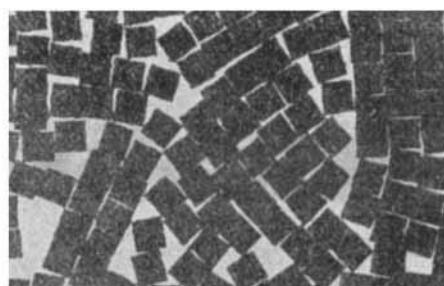


Abb. 22. Molenbruch der Vierecke = 1,0.



Abb. 23. Molenbruch der Stifte = 1,0.

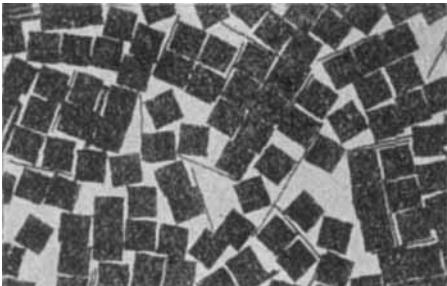


Abb. 24. Molenbruch der Stifte = 0,2.

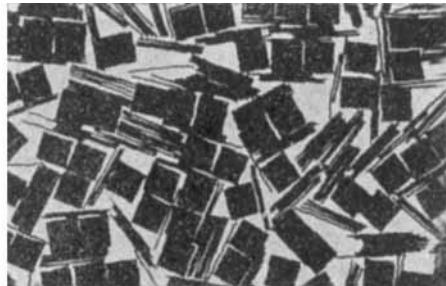


Abb. 25. Molenbruch der Stifte = 0,8.

obachtungen ist hinreichend, wie Abb. 12 an einigen Beispielen zeigt. Das Verschwinden aller stoffspezifischen Größen bis auf die von Stoffgemisch zu Stoffgemisch verschiedene maximale Aufweitung ΔV_{\max} lässt unmittelbar Abb. 13 erkennen, in der die Ergebnisse der ΔV -Messungen an zehn verschiedenen Mischungsreihen nach Reduktion durch den jeweils zugehörigen Wert von ΔV_{\max} zusammengestellt sind.

Kommt alles Stoffspezifische danach nur noch im Werte von ΔV_{\max} zum Ausdruck, so bleibt die Frage, wodurch der

Wert dieser Größe bestimmt wird. Zu ihrer Aufklärung und zur Vorbereitung für ihre genaue statistische und soweit möglich gruppentheoretische Behandlung möge die kurze Skizzierung von Modellversuchen dienen, über welche ausführlich *H. Dunken*¹⁶⁾ berichten wird:

Ebene Gebilde unter sich gleicher Art, z. B. Ringe, Quadrate oder Stifte werden auf einer ebenen Fläche ausgebreitet und dann in einem kassettenähnlichen Rahmen ohne merk-

¹⁶⁾ Ebenda (im Druck).

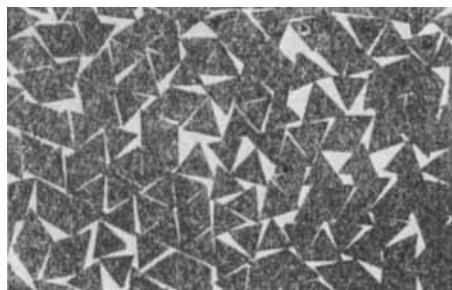


Abb. 26. Molenbruch der Dreiecke = 1,0.

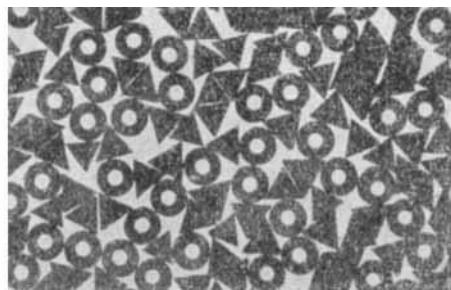


Abb. 27. Molenbruch der Dreiecke = 0,36.

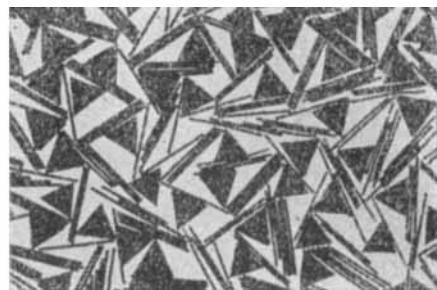


Abb. 28. Molenbruch der Dreiecke = 0,2.

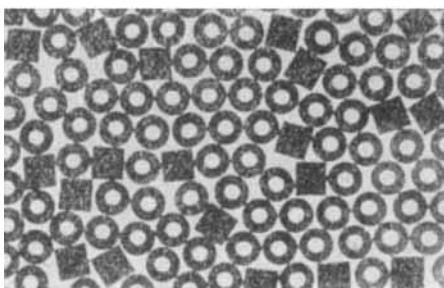


Abb. 29. Molenbruch der Vierecke = 0,2.

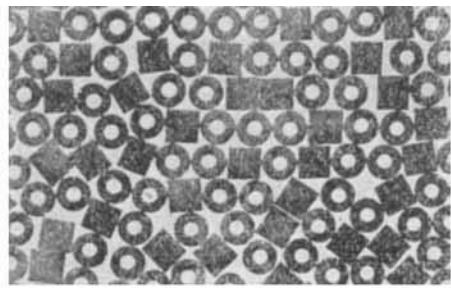


Abb. 30. Molenbruch der Vierecke = 0,36.

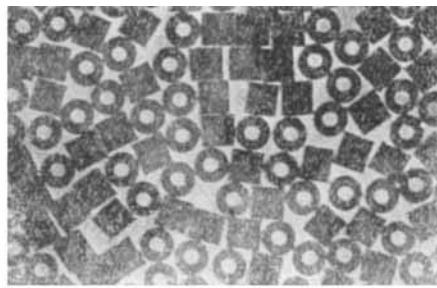


Abb. 31. Molenbruch der Vierecke = 0,55.

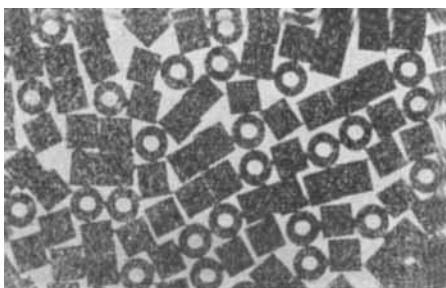


Abb. 32. Molenbruch der Vierecke = 0,73

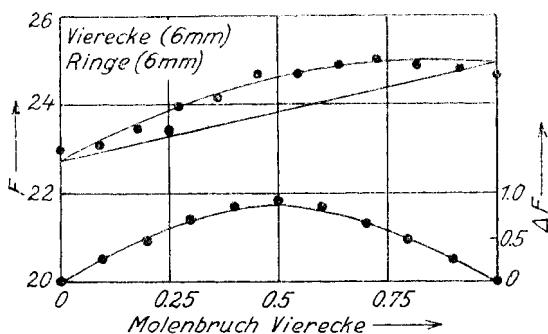


Abb. 33. Volumina F und Volumenaufweitung für Gemische von Vierecken (Kantenlänge 6 mm) und Ringen (Dmr. 6 mm).

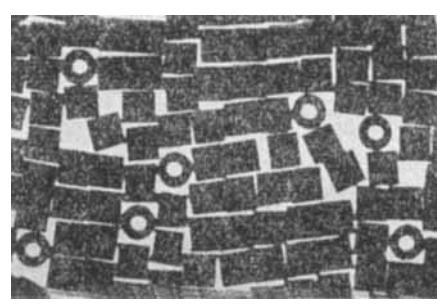


Abb. 34. Molenbruch der Vierecke = 0,92.

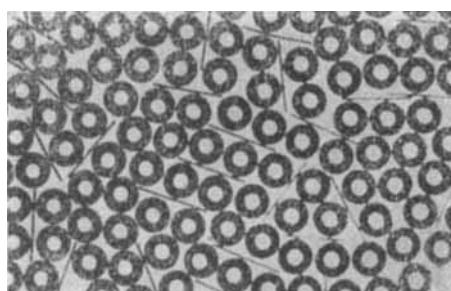


Abb. 35. Molenbruch der Ringe = 0,8.

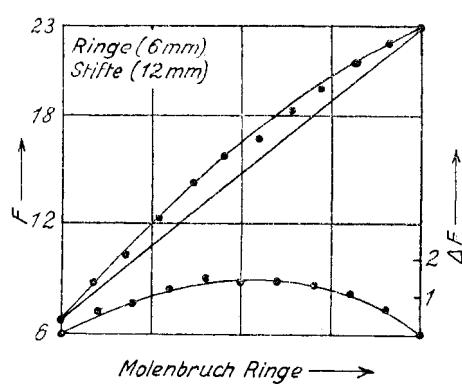


Abb. 36. Volumina F und Volumenänderung ΔF für Gemische von Ringen (Dmr. 6 mm) und Stiften (Kantenlänge 12 mm).

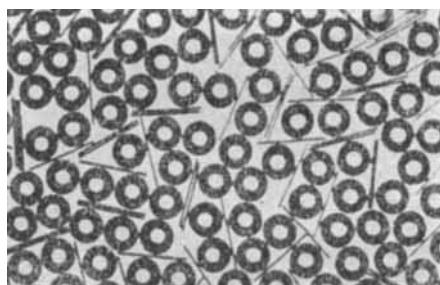


Abb. 37. Molenbruch der Ringe = 0,6.

lichen Druck bis zur dichten Berührung zusammengeschoben. (Abb. 14, 18, 22, 23 und 26.) Die von einer bestimmten Anzahl (in den Versuchen wurden je 1000 Stück gewählt) eingenommene Fläche F entspreche dabei dem „Molvolumen“ V_M . Werden die gleichen Versuche mit Gemischen von je zwei Arten dieser Gebilde durchgeführt, so treten auch hier symmetrische Abweichungen ΔF (meist Aufweitungen) der gemessenen Flächen $F_{M12\text{ beob.}}$ von den nach der einfachen Mischungsregel

$F_{M12\text{ ber.}} = c_1 F_{M1} + c_2 F_{M2}$ (16) zu erwartenden Flächen $F_{M12\text{ ber.}}$ auf (Abb. 19, 33 und 36), die ganz so wie die bei Flüssigkeitsgemischen beobachteten Volumenaufweitungen ΔV symmetrisch zum Molenbruch 0,5 liegen. Als stoffspezifisch erweist sich dabei die den ΔV_{max} entsprechende maximale Flächenänderung ΔF_{max} beim Molenbruch 0,5. Schattenrißaufnahmen durch die Kassette, von denen die Bilder 14—18, 20—32 und 34—37 eine Auswahl geben, sind zunächst geeignet, in ganz allgemeiner Form

deutlich werden zu lassen, wie die „Volumaufweiterungen“ mit den beim Mischen sich ausbildenden Arten der Nahordnung verbunden sind. Die Auswertung dieser Aufnahmen, mit der Dr. Dunken zurzeit beschäftigt ist, sowie die geplante Erweiterung auf räumliche Modelle wird es gestatten, aus ihnen Einzelheiten und allgemeine Gesetzmäßigkeiten herzuleiten und damit auch einer systematischen Behandlung der entsprechenden Verhältnisse bei Flüssigkeitsgemischen den Weg zu weisen. Für die hier zu erörternde grundsätzliche Frage mag es hinreichen, wenn wir an Hand einer ohne weiteres verständlichen Tabelle (Tab. 4) die bei

Tabelle 4.

Art und Größenverhältnis der Mischungspartner	Volumenänderung ΔF_{\max} F (in %)
△ —	+11
○ —	+10
— —	+10
○ □	+5
○ △	+3
○ —	0
□ —	0
□ —	0
△ —	0
□ △	0
□ ▲	0
△ ▲	-4

einer Reihe von binären Gemischen beobachtete maximale prozentuale Aufweitung $\frac{\Delta F_{\max}}{F}$ zusammenstellen und gleichzeitig darauf hinweisen, daß neben gestaltlichen Ähnlich-

keiten offenbar metrische Harmonien (etwa gleiche Längsverzerrung in ausgezeichneten Richtungen) eine Rolle spielen, d. h. eben diejenigen Beziehungen, welche nach den Untersuchungen von A. Neuhaus¹⁷⁾ auch für die Erscheinungen der partiellen Isomorphie im Bereich der kristallin-festen Mischkörper von ausschlaggebender Bedeutung sind.

VI.

Die voranstehenden Betrachtungen beschränken sich in ihren Beispielen auf nicht oder nur schwach assoziierende Stoffe. Die Erscheinungen werden wesentlich mannigfaltiger, wenn auch solche Stoffe mit einbezogen werden, deren Moleküle untereinander Übermoleküle bilden, d. h. also sich mit dem Mischungspartner, sofern nicht auch mit dessen Molekülen Übermolekelsebildung eintritt, nicht vollständig molekulardispers vermengen. Ist gar — wie bei den Alkoholen¹⁸⁾ — die Übermolekelsebildung nicht nur dem Grad (der „mittleren Zähligkeit“), sondern auch der Art („Übermolekelpolymorphie“) nach weitgehend unbeschränkt, so erscheinen die Mischungen vom Standpunkt vollständiger molekularer Durchmischung aus als in verschiedenem Grad und verschiedener Weise partiell entmischt¹⁹⁾ Systeme hoher innerer Organisation, was u. a. in einer Vielfalt der die Abhängigkeit der Eigenschaften solcher Mischungen vom Mengenverhältnis ausdrückenden Kurvenzüge unmittelbar vor Augen tritt²⁰⁾. Da Ähnliches in noch höherem Maße für solche Stoffpaare gilt, deren Moleküle auch wechselseitig Übermoleküle liefern, erkennen wir, daß die Frage nach der Mischbarkeit, die wir eingangs als eines der hervorstechendsten Kriterien für Isomorphie bzw. Homöomorphie nannten, im Bereich der flüssigen Körper eine noch reichhaltigere Antwort erfordert als bei den kristallin-festen Körpern, bei denen man nach *Roozeboom* mit einigen wenigen Typen der Mischbarkeit auskommt.

Damit mag hinreichend deutlich geworden sein, daß dem Begriff der Isomorphie bzw. Homöomorphie, der hier erst seinen ganzen Umfang entfaltet, wenn auch die anisotropen Flüssigkeiten und die flüssig-festen Grenzflächen mit in die Betrachtung kommen, für die Morphologie der Flüssigkeiten eine noch höhere Bedeutung zukommen dürfte als für diejenige der festen Körper.

Eingeg. 14. Dezember 1943 [A. 54.]

¹⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. **54**, 525 [1941].

¹⁸⁾ Siehe z. B. K. L. Wolf, H. Frahm u. H. Harms, I. c. ¹⁴⁾ und H. Dunken, F. Judenberg u. K. L. Wolf, Z. physik. Chem. B **49**, 43 [1941].

¹⁹⁾ K. L. Wolf, Z. ges. Naturwiss. **2**, 297 [1930].

²⁰⁾ Siehe z. B. K. L. Wolf, Theoret. Chemie, Leipzig 1943, S. 506 ff.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Metall und Erz gemeinsam mit Verein Deutscher Chemiker.

Sitzung des Ausschusses für Strukturforschung gemeinsam mit der VDCh-Arbeitsgruppe für anorganische Chemie. Stuttgart, 27. Oktober 1943.

H. Nowotny, Stuttgart: Die Verteilung intermetallischer Verbindungen im periodischen System.

Es läßt sich zeigen, wenn von den besonders zusammengesetzten und kompliziert aufgebauten Gittern abgesehen wird, daß man die Hauptmenge der intermetallischen Zweistoffverbindungen in wenige große Gruppen einzuordnen vermag. Die intermetallischen Verbindungen entwickeln sich stetig mit zunehmender Summe der Ordnungszahl und steigender Koordinationszahl aus den valenzmäßigen Verbindungen. Beim ZnS (Blende oder Wurtzit)-Typ mit K.Z. = 4, liegen A- und B-Partner symmetrisch zur 4. Nebengruppe (30 Vertreter). Beim NaCl-Gitter (etwa 50) treten die in der *Bernalschen* Einteilung am weitesten auseinanderliegenden Elemente (stark unedle Metalle mit Anionenbildnern) zusammen. Der niedriger symmetrische Typ mit gleicher K.Z. = 6 ist das NiAs-Gitter (etwa 50), das insofern eine zentrale Stellung einnimmt, als es je nach der Zusammensetzung bzw. dem Achsenverhältnis mehr salzartigen oder mehr metallischen Charakter besitzt. Entsprechend der veränderlichen Wertigkeit der Eisen-Gruppe läßt sich ein großer Teil der NiAs-Gitter noch valenzmäßig deuten. Der „aufgefüllte“ NiAs-Typ hat bereits eine K.Z. = 8 und schließt sich an die echt metallischen *Hume-Rothery*- γ -Phasen an. Je mehr sich die A- und B-Partner der Grenzlinie zwischen Metallen I. und II. Art nähern, desto mehr metallische Gitter treten auf. In ähnlicher Weise gelangt man auch von den Flüssig-Gittern mit etwa 50 Vertretern (K.Z. = 8 und 4) über ternäre Defektgitter zum kubisch raumzentrierten Gitter (zum größten Teil *Hume-Rothery*- β -Phasen) mit K.Z. = 8. Mit den AB₃-Gittern der V.E.K. = 3/2 zusammen sind es ebenfalls etwa 50 Vertreter.

AB₃-Gitter, die valenzmäßig zusammengesetzt sind, gibt es wegen der geringen Möglichkeiten bedeutend weniger; außerdem überwiegt hier ein Partner so stark, daß es häufig zur Bildung eines Trägergitters kommt, bzw. zu Gittern mit Überstruktur. Etwa 20 Vertreter kristallisieren im AuCu₃-Typ, wobei vorwiegend der A-Partner aus der Hauptreihe, der B-Partner aus der Nebenreihe stammt. Der metallische Charakter ist hier so ausgeprägt, daß die Trennungslinie I. und II. Art nicht mehr so stark ins Gewicht fällt. Das entsprechende niedrige symmetrische Gitter gleicher K.Z. (12) ist die hexagonal dichte Packung mit etwa 30 Vertretern (vorzugsweise *Hume-Rothery*- ϵ -Phasen). Im Gegensatz zu den bisherigen Gruppen, die sich aus den valenzmäßigen Endgliedern herleiten, fällt dann jeder Wertigkeitsbegriff sowie auch die V.E.K. fort, wenn keine ausgeprägten Anionenpartner beteiligt sind: *Laves*-Phasen, oder wenn Paare, Ketten oder Netze bei Di-Verbindungen der Anionenbildung auftreten, oder wenn Trägergitter kleine Atome (Metalloide) aufnehmen: Einlagerungsgitter. Isotyp zu den Cu₂Mg, Ni₂Mg, Zn₂Mg-Gittern sind etwa 70 Vertreter; die K.Z. ist, wie es die echte metallische Bindung verlangt, sehr hoch (13^{1/3}). Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei AB₂-Gittern (Zn₅Ca-Typ), die eng mit den *Laves*-Phasen verwandt sind.

G. E. R. Schulze, Dresden: Zur Deutung der *Laves*-Phasen.

Es wird auf die Eigengesetzmäßigkeit der Kristallchemie der Metalle hingewiesen. Bei den verschiedenen Methoden zur Untersuchung der Bindungskräfte in festen Körpern wird die Bedeutung des Atomabstandes und insbes. die Notwendigkeit hervorgehoben, die Genauigkeit der Abstandsbestimmung durch Verbesserung der Gitterkonstantenbestimmung sowie der Intensitätsangaben bei Gittern mit Parametern zu steigern. Im Gegensatz zu *Laves* soll die Koordinationszahl unmittelbar aus der Umgebung und nicht aus der Raumfüllung ermittelt werden. In Metallen haben die Atome wegen des freien Elektronengases keinen Kontakt. Eine bestimmte Häufigkeitsverteilung der *Laves*-Phasen (AB₂) in Abhängigkeit vom Radienquotienten und der Koordinationszahl