

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.

<i>Art und Größenverhältnis der Mischungspartner</i>	<i>Volumenänderung <math>\Delta F_{\max}</math></i> <i>F</i> <i>(in %)</i>
△ —	+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 Längserstreckung in ausgezeichneten Richtungen) eine Rolle spielen, d. h. eben diejenigen Beziehungen, welche nach den Untersuchungen von A. Neuhaus<sup>17)</sup> 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 Molekülen 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 Alkoholen<sup>18)</sup> — 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 entmischt<sup>19)</sup> Systeme hoher innerer Organisation, was u. a. in einer Vielfalt der die Abhängigkeit der Eigenschaften solcher Mischungen vom Mengenverhältnis ausdrückenden Kurvenzüge unmittelbar vor Augen tritt<sup>20)</sup>. 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.]

<sup>17)</sup> Z. anorg. allg. Chem., **54**, 525 [1941].

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

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

<sup>20)</sup> 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*- $\gamma$ -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 Flußspat-Gittern mit etwa 50 Vertretern (K.Z. = 8 und 4) über ternäre Defektgitter zum kubisch raumzentrierten Gitter (zum größten Teil *Hume-Rothery*- $\beta$ -Phasen) mit K.Z. = 8. Mit den AB<sub>3</sub>-Gittern der V.E.K. = 3/2 zusammen sind es ebenfalls etwa 50 Vertreter.

AB<sub>3</sub>-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 AuCu<sub>3</sub>-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*- $\epsilon$ -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 Cu<sub>2</sub>Mg, Ni<sub>2</sub>Mg, Zn<sub>2</sub>Mg-Gittern sind etwa 70 Vertreter; die K.Z. ist, wie es die echte metallische Bindung verlangt, sehr hoch (13<sup>1/3</sup>). Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei AB<sub>2</sub>-Gittern (Zn<sub>5</sub>Ca-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 (AB<sub>2</sub>) in Abhängigkeit vom Radienquotienten und der Koordinationszahl

der Komponenten läßt sich nicht feststellen. Für die neuen *Laves*-Phasen wird ein Abstandsvergleich durchgeführt. Die B-Atome bilden eine nahezu ideale Kugelpackung. Bei den A-Atomen treten starke Deformationen auf; dadurch wird der Ausgleich der Abweichung vom idealen Radienquotienten erreicht. Die Stabilisierung der Abstandsverkürzung bei den B-Atomen wird durch den Beitrag der nicht abgeschlossenen inneren Elektronenschalen geleistet. Entsprechend der hohen Koordinationszahl der *Laves*-Gitter kommt als allgemeine, d. h. in allen *Laves*-Phasen wirksame Bindungskraft eine zwischen A- und B-Atomen wirkende metallische Bindung in Frage. Daneben können noch spezielle Bindungskräfte wirksam sein. Diesem Zuwachs an Bindungsenergie durch spezielle Bindungskräfte und durch Erhöhung der Zahl der metallischen Bindungsstriche steht ein Verlust gegenüber infolge Abnahme der Energie der einzelnen metallischen Bindungen. Diese Abnahme hat ihre Ursache in der durch die geometrischen Eigenschaften der *Laves*-Phasen bedingten Abstandsänderung. Die Energieabnahme ist verhältnismäßig klein, wenn die Kompressibilität groß ist, daher ist in diesen Fällen die energetische Stabilisierung der *Laves*-Phasen verhältnismäßig leicht zu erreichen und kann u. U. durch die allgemeine metallische Bindung allein bewirkt werden. Damit kann das Auftreten von  $\text{Na}_2\text{K}$  erklärt werden. Ist dagegen die Kompressibilität klein, der Energieverlust infolge Abstandsänderungen also groß, so sind zur Stabilisierung der *Laves*-Phasen noch spezielle Kräfte erforderlich wie z. B. diejenige durch Betätigung innerer nicht abgeschlossener Elektronenschalen.

In der *Aussprache* gab U. Dehlinger, Stuttgart, eine Erklärung für das Zustandekommen von  $\text{Na}_2\text{K}$ . Es tritt hier ein besonders großer Sprung in der K.Z. ein, von 8 auf  $13\frac{1}{3}$ . Die Zahl der Bindungsstriche wird also stark vermehrt.

F. Fehér, Dresden: *Graphische Auswertung von Debye-Aufnahmen*.

Unter Zuhilfenahme der Dichte einer Verbindung und bei Voraussetzung der Ganzzahligkeit von Formelgewichten in der Elementarzelle läßt sich für das Aufsuchen von quadratischen Formen in den Hullschen Kurventafeln ein Leitliniensystem entwickeln, das das Aufsuchen der Indices erheblich erleichtert. Die zusätzliche Beziehung liefert auf den üblichen Kurventafeln je nach der Zahl der angenommenen Formelgewichte gekrümmte Leitlinien, entlang welchen der Bezugspunkt des Streifens verschoben wird. Man braucht daher nicht mehr jede Indexkurve zu verfolgen. Aus dieser Darstellung wird nunmehr ein neues System von Hullschen Kurven berechnet, die nun so beschaffen sind, daß die Leitkurven Gerade parallel zur Ordinatenachse werden. Es ist außerdem beabsichtigt, die Kurven hoher Indices vergrößert auf einer zweiten Tafel zu bringen.

In der *Aussprache* wurde von H. Nowotny bemerkt, daß man bei metallischen Strukturen häufig starke Abweichungen in der Dichte feststellt, und daß gar nicht vereinzelt nicht ganzzahlige Formelgewichte auftreten.

F. Laves, Halle: *Kristallstrukturelle Untersuchungen an Indium-Legierungen* (verlesen von H. J. Wallbaum, Göttingen).

Ausgehend von der zuerst von Nowotny betrachteten Flußspat-Reihe, die einen kontinuierlichen Übergang vom Salz zur metallischen Bindung zeigt, wird das Übergangsglied mit der ungefähreren Zusammensetzung  $\text{NiIn}_2$  im Zusammenhang mit der Untersuchung des Systems Ni-In geprüft. Das Gitter muß mehr zur Seite des krz. Grenzgliedes gezählt werden; mit einer Formel  $\text{Ni}_2\text{In}_3$  ist es mit  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  isotyp. Daneben treten ein echtes  $\text{CsCl}$ -Gitter, eine „aufgefüllte“ NiAs-Struktur sowie ein PtTl-Typ auf.

R. Juza, Heidelberg: *Über Nitrid-Systeme*.

Es wurde über die Darstellung von Nitriden des Nickels, Kobalts, eines komplexen Nitrides von Lithium und Gallium sowie über ein CoON berichtet. Die Strukturen von  $\text{Ni}_3\text{N}$ ,  $\text{Co}_3\text{N}$  haben hexagonal dichte Packung mit eingelagerten N-Atomen;  $\text{Co}_2\text{N}$  weist eine etwas niedrig symmetrisch verzerrte Struktur dieser

Art auf. Beim Vergleich der entsprechenden Systeme von Eisen, Kobalt und Nickel fallen die verschiedenen großen homogenen Bereiche auf. Zwischen  $\text{Co}_3\text{N}$  und  $\text{Co}_2\text{N}$  liegt ein schmales heterogenes Gebiet, das zweifelsfrei feststellbar ist. Alle diese Gitter sowie bemerkenswerterweise auch CoON zeigen metallisches Verhalten. Im Gegensatz dazu ist das komplexe Nitrid salzartig und kristallisiert in einem Gitter, das einer Überstruktur des  $\text{CaF}_2$ -Typs entspricht. In der Reihe vom Salz zum Metall würde dieses mehr am Anfang liegen, entsprechend:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{K}_2\text{O})$  —  $(\text{Ga}^{\frac{1}{2}} \text{Li}^{\frac{3}{2}})\text{N}$  —  $(\text{MgLiAs})$  —  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

In der *Aussprache* wurde von F. Halla, Wien, erwähnt, daß der Stickstoff in Systemen wie  $\text{Ni}_3\text{N}$  oder  $\text{Co}_3\text{N}$  als Kation im Gitter eingebaut sein müßte. — Nach G. Brauer, Darmstadt, bestehen Anzeichen, daß selbst in verwandten Systemen mit Sauerstoff dieser wahrscheinlich als Kation (metallisch) im Gitter vorläge.

H. J. Wallbaum, Göttingen: *Legierungen des Germaniums*.

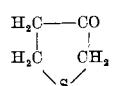
Es wird ein Vergleich der isotopen Ersetzbarkeit des Siliciums in  $\text{XSi}_2$ -Verbindungen durch Germanium angestellt und die Kristallchemie der  $\text{XSi}_2$ -Verbindungen betrachtet. Isotyp sind  $\text{NbGe}_2$ ,  $\text{TaGe}_2$ ,  $\text{NbSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$  ( $\text{CrSi}_2$ -Typ);  $\text{TiGe}_2$  kristallisiert im  $\text{TiSi}_2$ -Typ;  $\text{CaGe}_2$  im  $\text{CaSi}_2$ -Typ,  $\text{ZrGe}_2$  hat  $\text{ZrSi}_2$ -Typ und Isotypie besteht auch zwischen  $\text{RuGe}_2$ ,  $\text{OsGe}_2$  und  $\text{RuSi}_2$ . Daneben wurden auch noch entsprechend isotope Phasen anderer Zusammensetzung von Siliciden und Germaniden der Übergangsmetalle gefunden. Als Bauelement der  $\text{XSi}_2$ -Verbindungen ergeben sich Si- bzw. Ge-Schichten mit 3er Koordination, analog zu den 6er Ringen des Graphits, deren physikalische Realität in beiden Fällen durch homöopolare Bindungskräfte in diesen Schichten gegeben ist, wie der Vergleich der Disilicide mit den Digermaniden zeigt. Ein Vergleich des legierungs-chemischen Verhaltens beider Halbelemente mit den Übergangselementen zeigt in den Legierungsreihen von Ge-Mn charakteristische Unterschiede, indem Ge als Element mit metallischeren Bindungskräften intermetallische Phasen mit breiten Homogenitätsgebieten (NiAs-Typen) bildet, Silicium hingegen nicht. Der Aufbau des Systems Cr-Ge ist dagegen dem des Systems Cr-Si mit Ausnahme der Phase  $\text{CrX}_2$  völlig analog. Diese Übereinstimmung gilt zumindest auch bezüglich der Zusammensetzung  $\text{XGe}_2$  bzw.  $\text{XSi}_2$  für die Systeme der übrigen Übergangselemente. Zur Deutung dieses Verhaltens wird darauf hingewiesen, daß Silicium mit seinem Elektronenaufbau der Edelgas-Konfiguration nahesteht, Germanium dagegen dem Cupro-Typ.

H. Nowotny, Stuttgart: *Über das System Mn-Sn und verwandte Legierungen*.

In Fortführung der Mangan-Systeme mit Metalloiden, die z. B. wegen ferromagnetischer Verbindungen von Wichtigkeit sind, wurde das Paar Mn-Sn strukturell untersucht. Bei den dafür wesentlichen Mn-Mn-Abständen fällt auf, daß bei der zinnreichsten Phase ein kleinerer Mn-Mn-Abstand besteht als in den zinn-ärmsten Verbindungen. In  $\text{MnSn}_2$  kann man mit Sicherheit daher von Mn-Ketten sprechen. Das System enthält eine hexagonal dichte Packung mit Überstruktur nach 2a mit der Zusammensetzung  $\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$  (entsprechend der analogen Phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ), eine „aufgefüllte“ NiAs-Struktur mit einem merklichen homogenen Bereich (etwa  $\text{Mn}_2\text{Sn}$ ) sowie eine Verbindung  $\text{MnSn}_2$  (isotyp mit  $\text{CuAl}_2$ ). Es zeigt sich, daß auch  $\text{FeSn}_2$  gleiche Struktur besitzt.  $\text{CoSn}_2$  ist kein eigener Typ, sondern hat ebenfalls die  $\text{CuAl}_2$ -Struktur. Die analoge Phase in Ni-Sn besteht nicht. Das Bauprinzip gegenüber  $\text{CuAl}_2$  ist insofern geändert, als die Paarbildung (K.Z. = 1) durch die Ausbildung von 6er Ringen (K.Z. = 3) abgelöst wird, so daß für die Di-Verbindungen der 4. Nebengruppe (Si, Ge, Sn, Pb) ein einheitliches Bauprinzip entsteht. Bei den Distanniden und Diplumbiden durchdringen sich die Ringe gegenseitig und ergeben auf diese Weise die Vorbereitung zur Ausbildung dicht gepackter Netze mit metallischem Charakter. Diese Zwischenstellung geht auch aus der mittleren K.Z. (10) hervor.

## RUNDSCHEID

**Bei Untersuchungen über die Chemie des Thiophans**, die durch die Zugehörigkeit des  $\beta$ -Biotins erhöhtes Interesse hat, gelangen Karrer, H. Schmid und F. Kehler zu Synthesen einer Anzahl neuer Stoffe, von denen hier nur einige angeführt werden können. Zur Synthese von Thiophan-3-on,



über das noch keine Publikation vorliegt, wird am besten der Diäthyläther der Sulfidessigsäure- $\beta$ -propionsäure hergestellt, daraus durch Dieckmannsche Kondensation ein Gemisch von 2- und 4-Carboxäthyl-thiophan-3-on, daraus durch Keton-Spaltung Thiophan-3-on. Kondensation von  $\beta$ -Mercapto- mit  $\alpha$ -Bromo-propionsäureäthylester führt zu Sulfid- $\alpha$ -propionsäure- $\beta$ -propionsäure-di-

äthylester, der, mit  $\text{NaNH}_2$  behandelt, 2-Methyl-thiophan-3-on-4-carbonsäureäthylester liefert; in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt Keton-Spaltung ein zum 2-Methyl-thiophan-3-on. Ferner wurde 2-Brom-6-methoxy-capronsäureäthylester mit  $\beta$ -Mercapto-propionsäureäthylester kondensiert und das Produkt zu 2-[4'-Methoxybutyl]-thiophan-3-on cyclisiert; daraus entstand durch saure Keton-Spaltung 2-(4'-Methoxy-butyl)-thiophan-3-on-4-carbonsäureäthylester, aus dem über das bromierte Keton und das Oxyketon 2-(4'-Methoxy-butyl)-thiophan-3,4-diondioxin und das entsprechende Phenylsazon gewonnen wurden; beide Produkte ließen sich nicht zum Diamin reduzieren. Weiter wurden dargestellt 2-( $\beta$ -Propionsäureäthylester)-thiophanon-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester, daraus durch Erhitzen 2-( $\beta$ -Propionsäure)-thiophanon-(3), das entsprechende 3,4-Dioxin und -Oazon, deren Reduktion zum Diamin aber nicht gelang. — (Helv. chim. Acta 27, 116, 124, 127, 142 [1944].) (12)