

Die Chemie der metallischen Stoffe im Verhältnis zur klassischen Chemie.

Von Prof. Dr. U. DEHLINGER.

Röntgenlaboratorium der Technischen Hochschule Stuttgart.

(Eingeg. 28. Juli 1934.)

Die wichtigsten Grundlagen der Legierungskunde sind Phasenregel und Zustandsdiagramm; sie folgen unmittelbar aus den beiden thermodynamischen Hauptsätzen und aus der Annahme, daß es homogene, ausgedehnte Phasen überhaupt gibt¹⁾. Nachdem nun heute eine große Sammlung solcher Zustandsdiagramme vorhanden ist, erhebt sich immer dringender das Bedürfnis, die darin niedergelegten Tatsachen in Gesetzmäßigkeiten zusammenzufassen, die auch die Verhältnisse in bisher noch unbekannten, insbesondere ternären und höheren Legierungen vorauszusagen gestatten würden. Die erste aus der Reihe derartiger Fragen ist, wann und bei welcher Zusammensetzung in einer Legierung neue (sogen. intermediäre) Phasen entstehen; der Versuch, sie mit Hilfe der Grundgesetze der klassischen Chemie, nämlich dem Gesetz der multiplen Proportionen und den Valenzregeln zu lösen, lag nahe. Die im metallischen Gebiet besonders zahlreichen nichtintermediären Phasen sollten dann als Mischungen der physikalisch-chemischen Behandlungsweise durch die osmotischen Gesetze überlassen bleiben. Alle diese Versuche stießen aber auf Schwierigkeiten und die Frage nach „dem Wesen der metallischen Mischkristalle und Verbindungen“ blieb ein Gegenstand mehr oder weniger zielloser Diskussionen. Die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde hat sich im Jahr 1931 das Verdienst erworben, auf das Bestehen dieser Probleme durch eine Preisaufgabe von neuem hinzuweisen²⁾.

Die Ergebnisse der Röntgeninterferenzuntersuchungen zeigten die Schwierigkeiten in noch schärferem Licht: Das Homogenitätsgebiet der intermediären Phasen läßt sich röntgenographisch besonders gut messen, dabei ergab sich, daß so gut wie alle intermediären metallischen Phasen nicht nur bei einer ganz bestimmten stöchiometrischen Zusammensetzung stabil sind, sondern ein endlich großes Homogenitätsgebiet besitzen, was unmittelbar einen Widerspruch zum Gesetz der multiplen Proportionen darstellt. Weiter zeigte sich, daß in keiner metallischen Phase die verschiedenartigen Metallatome miteinander molekulärartig abgeschlossene Gruppen bilden, wie sie z. B. bei organischen Kristallen so deutlich und in so guter Übereinstimmung mit der Strukturchemie sich abgrenzen lassen, so daß auch frühere Versuche, mit Hilfe der Annahme solcher Gruppen das Gesetz der multiplen Proportionen zu retten, durch die Erfahrung widerlegt waren. Schließlich erwies sich auch die zunächst für selbstverständlich gehaltene Annahme, daß in dem Raumgitter einer im Gleichgewicht befindlichen intermediären Phase die verschiedenartigen Atome in regelmäßiger Weise verteilt sein müßten (etwa wie die Chlor- und Natriumatome in dem bekannten Steinsalzgitter), in vielen metallischen Fällen als nicht zu-

treffend³⁾, wobei die sonstigen Existenzverhältnisse solcher intermediären Phasen mit regelloser Atomverteilung sich nicht merklich von denjenigen mit regelmäßiger Atomverteilung unterscheiden. Diese Tatsache widerlegt die Versuche, durch die Annahme hypothetischer Valenzstriche, durch welche Moleküle im Gitter konstituiert werden könnten, die fehlende Gruppenbildung zu ersetzen.

Ähnliche Schwierigkeiten zeigen sich, wenn auch meist nicht so stark ausgeprägt, auch auf andern Gebieten, z. B. bei den Adsorptions- und Absorptionserscheinungen, d. h. im wesentlichen den *van der Waalsschen* Bindungskräften; vermutlich sind die folgenden Ausführungen größtenteils auch auf diese Gebiete übertragbar.

An Hand der elektronentheoretischen Modellvorstellungen, welche von der Physik für die verschiedenen chemischen Bindungsarten ausgearbeitet wurden, soll nun gezeigt werden, daß das Gesetz der multiplen Proportionen wohl für die Bindungsarten, mit welchen es die klassische Chemie vorwiegend zu tun hatte, nämlich die heteropolare und die homöopolare Bindung (die sogen. Hauptvalenzbindungsarten) streng gültig sein muß, daß aber bei den beiden Nebenvalenzbindungsarten, nämlich der *van der Waalsschen* und der metallischen Bindung, kein Grund für sein Bestehen vorhanden ist. Andererseits hat die Affinität, die (neben dem osmotischen Druck) für das Zustandekommen einer aus verschiedenen Atomarten bestehenden Phase (sogen. Mischphase) verantwortlich zu machen ist, zunächst mit dem Gesetz der multiplen Proportionen nichts zu tun; sie kann rein thermodynamisch definiert werden. Nur bei den beiden Hauptvalenzbindungsarten ist sie aus atomtheoretischen Gründen an ganz bestimmte stöchiometrische Proportionen, die sich aus den Wertigkeiten der Elemente ergeben, geknüpft, bei den Nebenvalenzbindungsarten kann die Affinität im ganzen Bereich einer lückenlosen Mischkristallreihe bestehen, häufiger ist sie durch räumliche Verhältnisse (Atomradien) oder durch Elektronenverhältnisse an die Nähe bestimmter Konzentrationen, aber niemals streng an diese selbst, gebunden.

I. Haupt- und Nebenvalenzbindungsarten und das Gesetz der multiplen Proportionen.

Seit A. Werner weiß man, daß von einem Atom, dessen Hauptvalenzen abgesättigt sind, noch weitere Bindungskräfte, die Nebenvalenzbindungen, ausgehen können⁴⁾. Die Verhältnisse in Verbindungen werden durch zwei Zahlen gekennzeichnet, die Wertigkeit der einzelnen Atome und die Koordinationszahl; insbesondere die Röntgenuntersuchung der kristallisierten Verbindungen hat gezeigt, daß die letztere Zahl sich durchaus auf räumliche Verhältnisse bezieht und die Zahl der Nachbarn bedeutet, die ein Atom unmittelbar

¹⁾ Die Schwierigkeiten, die der Ermittlung des Gleichgewichts, das im Zustandsdiagramm aufzuzeichnen ist, entgegenstehen, insbesondere die Hysterese bei Umwandlungen, wurden an anderer Stelle behandelt, insbes. U. Dehlinger, Metallwirtschaft 12, 207 [1933]; Z. Metallkunde 26, 112 [1934].

²⁾ Die vorliegenden Ausführungen sind ein Auszug aus einer Bearbeitung dieses Themas, die am 1. Juli 1933 eingereicht und mit dem ersten Preis ausgezeichnet wurde.

³⁾ Die Existenz von intermediären Phasen mit regelloser Atomverteilung wurde in letzter Zeit auch durch elektrochemische Spannungsmessungen nachgewiesen von A. Oelander, Z. physik. Chem. Abt. A. 169, 428 [1933].

⁴⁾ Siehe bes. E. Ephraïm, Hdbch. d. allgem. Chem., Leipzig 1928, Bd. 6.

Tabelle 1. Die vier Bindungsarten.

Bindung	Bindet Atome	Geometrische Bedingungen	Stöchiometrie	
Heteropolar (polar)	Nur ungleicher Art	Nicht lokalisiert, Kugelpackung	Streng stöchiometrisch abgesättigt	Hauptvalenzbindungen
Homöopolar (unpolar, kovalente Bindung)	Gleicher oder ungleicher Art	Lokalisiert und gerichtet (Valenzstriche)	Streng stöchiometrisch abgesättigt	
Van der Waals (Molekülbindung)	Gleicher oder ungleicher Art	Nicht lokalisiert, Kugelpackung häufig	Nicht abgesättigt, nur durch räumliche Verhältnisse begrenzt	Nebenvalenzbindungen
Metallisch (Einzelelektronen)	Gleicher oder ungleicher Art	Nicht lokalisiert	Nicht abgesättigt, häufig durch Valenzelektronenverhältnisse begrenzt	

(sogen. Kovalenz) des Atoms⁷⁾, die wiederum besagt, daß nur eine ganz bestimmte Zahl anderer Atome mit diesem verbunden sein kann. So gilt für die beiden Hauptvalenzbindungsarten das Gesetz der multiplen Proportionen, das besagt, daß verschiedenartige Atome nur in ganz bestimmten Verhältnissen miteinander Verbindungen bilden können.

Die strenge Gültigkeit dieses Gesetzes beruht darauf, daß bei den

umgeben. Die Nebenvalenzbindungen werden nicht durch Wertigkeiten, sondern ausschließlich durch Koordinationszahlenverhältnisse bestimmt.

Die elektronentheoretische Erklärung der einzelnen Bindungsarten gestattet diese chemischen Ergebnisse genauer zu umschreiben: Danach gibt es vier verschiedene Bindungsarten (Tab. 1); in den meisten vorkommenden Stoffen sind mehrere von ihnen gleichzeitig vertreten, nur in verhältnismäßig wenigen kann eine Bindungsart in annähernd idealer Ausbildung studiert werden. Bei der heteropolaren (salzartigen) Bindung bilden sich bekanntlich zunächst entgegengesetzt geladene Ionen, die sich dann durch elektrostatische (Coulombsche) Kräfte anziehen. Bei der homöopolaren Bindung, wie sie besonders eingehend am H_2 -Molekül studiert werden konnte, kommt eine andere Polarität ins Spiel: Jedes einzelne Elektron besitzt bekanntlich einen Spin, der zwei verschiedene Richtungen haben kann; es vereinigen sich nun zwei entgegengesetzten Spin tragende Elektronen, die von je einem der zu bindenden Atome herkommen, zu einem Elektronenpaar, das keinen Spin mehr hat. Durch allmähliche Polarisierung (Verzerrung) der abgeschlossenen Ionen in der heteropolaren Bindung kann ein stetiger Übergang von dieser Bindungsart zur homöopolaren hergestellt werden⁵⁾. Diese beiden Bindungsarten können unter dem Namen Hauptvalenzbindungen zusammengefaßt werden, weil sie das Ergebnis einer inneren Absättigung, d. h. der Absättigung einer atomistischen Polarität sind: Bei der heteropolaren Bindung wird durch die Bedingung, daß die Summe der Ladungen einer Verbindung gleich Null sein muß, die Zahl der Ionen entgegengesetzten Vorzeichens, die von einem Ion gebunden werden können, ganz scharf festgelegt. Die heteropolare Wertigkeit eines Atoms ist somit gleich der Zahl der Einheitsladungen des Ions, das es bilden kann⁶⁾. Zur Veranschaulichung der homöopolaren Bindung stellt man am besten jedes einzelne Elektron durch ein Häkchen dar; bei der Verbindungsbildung müssen sich dann immer zwei solcher Häkchen zu einem Valenzstrich vereinigen. Die Zahl der von einem Atom ausgehenden Häkchen gibt die homöopolare Wertigkeit

beiden Hauptvalenzbindungsarten die beiden atomistischen Polaritäten, nämlich die der positiven und negativen Ladung und die der entgegengesetzten Spinrichtungen, abgesättigt werden. Da keine anderen Polaritäten dieser Art bekannt sind, ist bei anderen Bindungsarten kein Grund für die Gültigkeit dieses Gesetzes vorhanden. So wird bei der *van der Waals*-Bindung, die am reinsten in den Strukturen der kondensierten Gase zum Ausdruck kommt, ein Atom von einem anderen angezogen, ganz unabhängig davon, wieviel andere Atome schon in der Nähe des betrachteten sind. Diese Anziehung ist proportional dem Produkt der Polarisierbarkeiten (nicht der tatsächlichen Polarisierungen) der beiden ins Spiel tretenden Atome⁸⁾, kann also, wenn diese leicht polarisierbar sind, große Werte annehmen. Durch die räumlichen Verhältnisse, die sich in den Koordinationszahlen ausdrücken, ist allerdings eine gewisse Beschränkung der Verbindungsmöglichkeiten gegeben: Die Atome sind als annähernd starre Kugeln mit bestimmten Radien zu betrachten; wenn nun schon eine annähernd dichte Packung der Atome vorhanden ist, so wird durch ein neu hinzukommendes Atom, das sich zwischen die anderen hineindrängt, der Abstand aller Atome von dem in der Mitte gelegenen vergrößert, also die Bindungsenergie verringert. Handelt es sich um die Bindung verschiedenartiger Atome aneinander, so wird man danach bei bestimmten Konzentrationen ein durch die Atomradienverhältnisse bestimmtes Minimum der Bindungsenergie zu erwarten haben, das aber um Größenordnungen flacher sein wird als das ungeheuer spitze, durch innere Absättigung hervorgerufene Minimum der Hauptvalenzbindungen.

Die metallische Bindung ist im Gegensatz zu der homöopolaren Bindung durch Elektronenpaare eine Bindung durch einzelne, mehr oder weniger freie Elektronen, die gleichzeitig die Träger der elektrischen Leitfähigkeit sind. Auch hier ist kein Grund für eine innere Absättigung vorhanden. Es ist auch nicht etwa so, daß ein Elektron nur die Bindung zwischen zwei bestimmten Atomen herstellen kann. Dem widerspricht z. B. die Struktur der Alkalimetalle oder des Silbers, wo sicher nur ein bindendes Elektron pro Atom vorhanden ist und trotzdem mit jedem Atom acht oder zwölf Nachbarn in genau gleicher Weise verbunden sind. Auch im

⁵⁾ Es gibt aber auch Polarisationszustände, die Übergänge zur *van der Waals*-schen oder zur metallischen Bindung darstellen.

⁶⁾ Wie man sieht, kann die Koordinationszahl in der heteropolaren Bindung von der Wertigkeit ganz verschieden sein. Anders ist es bei der streng homöopolaren Bindung, die eine sog. lokalisierte Bindung ist. Sie allein kann durch Valenzstriche dargestellt werden.

⁷⁾ Der glückliche Umstand, daß die heteropolare und die homöopolare Wertigkeit meistens übereinstimmen, hat die Aufstellung dieses Begriffs ermöglicht, bevor der Unterschied zwischen den beiden Bindungsarten bekannt war.

⁸⁾ Nach quantenmechanischen Rechnungen von F. London, Z. physik. Chem. Abt. B. 11, 222 [1930]. M. Polanyi u. C. Cremer, ebenda 14, 435 [1931].

metallischen Gebiet ist die Bindung verschiedenartiger Atome aneinander häufig, wenn auch nicht immer an die Nähe bestimmter Konzentrationen geknüpft, wobei neben den Atomradien die Elektronenzahlenverhältnisse eine besondere Rolle spielen, aber für eine allgemeine strenge Gültigkeit des Gesetzes der multiplen Proportionen ist auch hier kein Grund vorhanden.

Hier ist eine Bemerkung zu machen, die erklärt, warum diese häufige Ungültigkeit des Gesetzes der multiplen Proportionen in der bisherigen Chemie nur selten zum Vorschein kam und warum sie in der Chemie der metallischen Stoffe eine so große Rolle spielt: Die Chemie studiert ihre Verbindungen soweit möglich im Gaszustand oder in Lösung, wobei immer nur verhältnismäßig wenig Atome zu einem unabhängigen Komplex vereinigt sind. Ungültigkeit der strengen stöchiometrischen Gesetze hat nun zur Folge, daß neben Komplexen mit n Atomen einer Art solche mit $n + 1$ und $n - 1$, auch $n + 2$ und $n - 2$ usw. vorhanden sind. Ist nun n nicht sehr groß, so werden die physikalischen Unterschiede zwischen diesen Komplexen so bedeutend sein, daß man sie häufig voneinander trennen, einzeln studieren und als gesonderte Verbindungen betrachten kann, für die man, wenn man den Zusammenhang zwischen diesen verschieden zusammengesetzten, aber sonst sehr ähnlichen Verbindungen nicht beachtet, die alten stöchiometrischen Regeln ohne weiteres anwenden kann. Ist aber n sehr groß, wie es in allen metallischen Phasen der Fall ist, so machen die Eigenschaften bei Zufügung weiterer Atome einer Sorte keine diskontinuierlichen Sprünge mehr, sondern ändern sich kontinuierlich und man kann die einzelnen Zusammensetzungen dieser stetigen Reihe nicht mehr als einzelne Verbindungen auffassen, sondern muß jetzt den Widerspruch zum Gesetz der multiplen Proportionen zugeben. Eine Rettungsmöglichkeit für das Gesetz wäre vorhanden, wenn sich in den Kristallgittern der metallischen intermediären Phasen Komplexe aus wenigen Atomen abgrenzen ließen, die man Moleküle heißen könnte; wie aber oben bemerkt, findet man solche Komplexe nie.

Ein noch mehr formaler Weg zur Rettung des Gesetzes der multiplen Proportionen wäre es, wenn man als stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen diejenige definierte, bei der die verschiedenartigen Atome regelmäßig im Gitter verteilt sind. Die nicht seltenen intermediären Phasen, bei welchen die Atomverteilung im ganzen Existenzgebiet regellos ist, könnte man dann überhaupt nicht als Verbindungen bezeichnen. Diese Definition würde so einen Schnitt zwischen Phasen schaffen, die sich in ihrer Lage im Zustandsdiagramm, die ja auf die Größe der in der Phase herrschenden Affinität schließen läßt, kaum voneinander unterscheiden. Daher ist nach Ansicht der meisten Autoren des Gebiets dieser Versuch als mißglückt zu betrachten⁹⁾.

II. Affinität und osmotischer Druck in Verbindungen und Mischkristallen.

Eine Mischphase, d. h. eine aus Atomen verschiedener Art bestehende Phase, kann nur dann bestehen, wenn ihre freie Energie (bzw. bei nichtkondensierten Phasen ihr chemisches Potential) pro Mol kleiner ist als das der Komponenten. Bei Mischphasen mit mehr oder weniger regelloser Atomverteilung enthält nun die freie Energie ein negatives Glied der Form

$$\alpha RT \ln \alpha,$$

worin R die Gaskonstante, T die Temperatur und α die Konzentration der regellosen Verteilung ist; dieses Glied bedeutet die Arbeit, die vom osmotischen Druck geleistet

wurde und wir bezeichnen es daher als osmotisches Glied. Wegen des negativen Vorzeichens erhöht dieses Glied die Stabilität der Mischphase, und es sind Mischphasen mit regelloser Atomverteilung denkbar, deren Existenzfähigkeit allein auf ihm beruht. Solche Mischphasen nennen wir *echte Mischkristalle*.

Die Verbindungen der klassischen Chemie, d. h. die unter dem Einfluß von Hauptvalenzbindungen zustande kommenden Verbindungen, haben nun im kristallisierten Zustand stets eine fast vollständig regelmäßige Verteilung der verschiedenartigen Atome; eine Regellosigkeit der Verteilung würde ja bei der heteropolaren Bindung starke Störungen in der elektrostatischen Feldverteilung hervorrufen, bei der homöopolaren könnten sich die lokalisierten Valenzstriche dabei nicht ausbilden. Die klassischen Verbindungen können also nicht unter dem Einfluß des osmotischen Drucks zustande kommen, sondern es müssen bei ihnen besondere Anziehungskräfte zwischen den verschiedenartigen Atomen bestehen, welche die Verbindung zustande bringen. Die von diesen Anziehungskräften geleistete Arbeit nennt man die **Affinität** der Komponenten in der Mischphase. Allgemein setzt sich die Abnahme der freien Energie bei Bildung der Mischphase aus ihren Komponenten zusammen aus der Affinität und dem osmotischen Glied. Somit kann die Affinität rein thermodynamisch definiert und gemessen werden¹⁰⁾. Die strenge Gültigkeit des Gesetzes der multiplen Proportionen im Gebiet der klassischen Chemie hat nun zur Folge, daß die Affinität auf ganz bestimmte stöchiometrische Konzentrationen beschränkt ist; ein neu hinzukommendes Atom einer Sorte wird ja in keiner Weise mehr angezogen. Daher enthält die freie Energie einer Mischphase in bezug auf ihre Komponenten in der klassischen Chemie entweder das osmotische Glied oder das Affinitätsglied allein. Im ersten Fall sprechen wir von der Bildung einer echten Mischung (Mischkristall), im zweiten von der einer klassischen Verbindung aus den Komponenten¹¹⁾. Somit kann im klassischen Fall, d. h. in der Chemie der homöopolaren und heteropolaren Bindung, streng zwischen der Bildung von Mischkristallen und von Verbindungen unterschieden werden; es gibt dort nur *echte Mischkristalle*.

Ganz anders ist es im metallischen Gebiet: Hier haben die intermediären Phasen¹²⁾ durchweg ein mehr oder weniger großes Homogenitätsgebiet, welches zeigt, daß die Affinität nicht auf bestimmte Konzentrationen beschränkt ist, wozu nach dem in I Gesagten auch kein Grund vorliegt; bei den intermediären Phasen mit regelloser Atomverteilung tritt zu der Affinität ein osmotisches Glied hinzu¹³⁾. Andererseits kann man auch zeigen, daß sogar die lückenlosen Mischkristallreihen im metallischen Gebiet im allgemeinen unter dem Einfluß einer Affinität neben dem des osmotischen Drucks zustande kommen: Bei jeder Mischung verschiedenartiger Atome

¹⁰⁾ Siehe K. Jellinek, *Physikalische Chemie* III, 277 [1930].

¹¹⁾ Bei den thermodynamischen Überlegungen können die Komponenten auch selbst schon als Verbindungen angenommen werden.

¹²⁾ *Intermediär* nennt man eine Phase, deren Homogenitätsgebiet nicht bis zu den reinen Komponenten geht. In jeder intermediären Phase muß Affinität vorhanden sein, da das osmotische Glied der freien Energie sich kontinuierlich mit der Konzentration ändert und den unstetigen Übergang zu den Nachbarphasen nicht bewirken kann.

¹³⁾ Bei den intermediären Phasen mit „Fehlordnung“, d. h. teilweise regelloser Atomverteilung, die bei bestimmten Konzentrationen ein Minimum hat, kann dieses osmotische Glied Maxima der Leitfähigkeit, des Schmelzpunkts usw. erzeugen. Siehe bes. C. Wagner u. W. Schottky, *Z. physik. Chem.* Abt. B. 13, 163 [1930].

⁹⁾ Siehe bes. A. Westgren, *diese Ztschr.* 45, 33 [1932].

entstehen Störungen im Gitter, die die Stabilität der Mischphase herabsetzen; man kann in erster Näherung diese Störungen proportional der Atomradiendifferenz der zu mischenden Atome setzen. Bei echten Mischkristallen, d. h. bei Mischkristallen ohne Affinität, kann nun diese Störung durch den osmotischen Druck nur überwunden werden, wenn sie nicht zu groß ist. So kommt man für echte Mischkristalle zu der bekannten *Grimmschen Regel*, die besagt, daß Stoffe gleichen chemischen Baues nur dann (bei Zimmertemperatur) Mischkristalle bilden können, wenn die Radiendifferenz der zu mischenden Atome bzw. Ionen nicht zu groß (erfahrungsgemäß nicht größer als 5%) ist. Diese Regel, die sich bei salzartigen Mischkristallen gut bewährt hat, gilt nun für metallische Mischkristalle in keiner Weise. Z. B. haben Ag und Au fast genau den gleichen Atomradius, Cu einen um 10% kleineren. Trotzdem bilden Au und Cu eine lückenlose Mischkristallreihe, während Ag und Cu nur wenig mischbar sind. Die Mischkristallreihe Au—Cu kann also nicht allein vom osmotischen Druck verursacht werden (weil dann auch in gleicher Weise eine Mischkristallreihe Ag—Cu entstehen müßte), sondern es müssen bei ihrer Bildung Affinitäten zwischen Gold- und Kupferatomen beteiligt sein, die zwischen Kupfer und Silber offenbar nicht in diesem Maße bestehen. Diese Affinitäten sind übrigens auch für die Existenz der bei tieferen Temperaturen auftretenden intermediären Überstrukturphasen AuCu und AuCu₃ verantwortlich zu machen, Phasenbildungen, wie sie im Gebiet der Hauptvalenzbindungen nicht denkbar sind; dort müßte vielmehr bei tiefen Temperaturen eine Entmischung des Mischkristalls eintreten.

Die freie Energie einer metallischen Mischphase, sei sie intermediär oder nicht intermediär, enthält also im allgemeinen sowohl ein osmotisches Glied wie ein Affinitätsglied; die im klassischen Gebiet mögliche scharfe Unterscheidung zwischen Mischkristall- und Verbindungsbildung ist hier nicht mehr möglich, vielmehr

Tabelle 2.

Hauptvalenzbindungen (Gebiet der klassischen Chemie)	Mischkristalle ohne jede Affinität Regellose Verteilung der gemischten Atome, daher osmotischer Druck	Verbindungen mit Affinität Nur bei stöchiom. Konzentration Regelmäßige Verteilung Grundsätzlicher Unterschied der physik. Eigenschaften gegenüber den Komponenten
Metallische Bindung	Mischkristalle → Überstrukturphasen → metallische Verbindungen → → zunehmende Affinität → → abnehmender Homogenitätsbereich → → zunehmender Unterschied der physikalischen Eigenschaften gegenüber den Komponenten → → zunehmender Unterschied des Gittertyps gegenüber den Komponenten →	

findet man durchweg fließende Übergänge (Tab. 2). Eine klassische chemische Verbindung, die dadurch zu kennzeichnen ist, daß ihr Existenzgebiet auf bestimmte Konzentrationen der Komponenten beschränkt ist, daß im kristallisierten Zustand die Komponenten regelmäßig in ihrem Gitter verteilt sind, und daß ihre Eigenschaften sich grundsätzlich von denjenigen der Komponenten unterscheiden, gibt es im metallischen Gebiet überhaupt nicht. Zum mindesten ist der Homogenitätsbereich nicht unendlich klein, häufig ist aber auch die Komponentenverteilung im Gitter mehr oder weniger regellos, und auch die Eigenschaften, insbesondere der Gittertyp, unterscheiden sich oft nur wenig von denjenigen der

Komponenten. Erst in solchen intermediären Phasen, bei denen die Bindungsverhältnisse schon angenähert homöopolar oder heteropolar sind, wie z. B. bei den Phasen vom Typus des Nickelarsenids, findet man mit besserer Annäherung, aber auch hier noch nicht vollständig, die Kennzeichen der klassischen Verbindung.

So erhält der Begriff der Affinität in der Metallchemie eine einzigartige und allgemeine Bedeutung und die elektronentheoretische Deutung der metallischen Affinität wird ein wichtiges Ziel der Forschung sein. Dabei darf nicht nur die Größe der Affinität in Betracht gezogen werden, sondern es muß auch besonders untersucht werden, in welcher Weise sie die Gitterform der Legierungen bestimmt. Ein hiervon ausgehender Überblick über die bisher röntgenographisch genauer untersuchten Legierungen zwischen zwei Metallen zeigt, daß sich diese in drei Gruppen, die verhältnismäßig scharf

Tabelle 3.

Mischungsgruppe I	Hume-Rotherysche Legierungsgruppe	Zintlische Legierungsgruppe
Leg. von Ag, Cu, Au sowie der Eisen- und Platinmetalle untereinander Bei hohen Temper. nur Mischkristalle Bei tiefen Temper. intermediäre Phasen mit wenig verändertem Gittertyp	Leg. von Ag, Cu, Au, der Eisen- und Platinmet. mit Mg, Cd, Zn, Sn usw. Stark veränderte Gittertypen der intermediären Phasen	Leg. sehr unedler Metalle Gegenüber den Komponenten wenig veränderte Gittertypen

gegeneinander abgegrenzt sind, einteilen lassen (Tab. 3), in welchen offenbar die Affinität sich in ganz verschiedener Weise auswirkt, also auch ganz verschiedene Ursachen hat. In der ersten Gruppe bilden sich bei hohen Temperaturen nirgends intermediäre Phasen, dagegen bei niederen Temperaturen aus den Mischkristallen heraus fast durchweg die oben erwähnten Überstrukturphasen. In der zweiten Gruppe bilden sich stets aus dem Schmelzfluß heraus intermediäre Phasen, für die im allgemeinen die *Hume-Rotherysche Regel* gilt¹⁴⁾. Diese bezieht sich bekanntlich auf das Elektronengas der Valenzelektronen; da sich in der ersten Gruppe keine derartigen Phasen bilden, muß man schließen, daß die in dieser Gruppe herrschenden Affinitäten von den Atomrümpfen ausgehen. Mit dieser Annahme ist es dann z. B. leicht zu verstehen¹⁵⁾, warum das Silber innerhalb der ersten Gruppe eine Sonderstellung insofern einnimmt, als es schlecht mit den übrigen Elementen der Gruppe mischbar ist; das Silber hat ja nach Abgabe eines Valenzelektrons einen gut abgeschlossenen Atomrumpf, der auch nicht wie der von Kupfer und von Gold leicht nochmals ionisierbar ist. Eine besonders wichtige Frage, die z. Zt. bearbeitet wird, ist der Zusammenhang der Affinität mit den magnetischen Eigenschaften der Legierungen. Bei allen diesen Problemen geht man sinngemäß nicht aus von dem Unterschied zwischen Mischkristallen und Verbindungen, der im metallischen Gebiet keine grundsätzliche Bedeutung mehr hat, sondern von der Affinität, die in allen metallischen Mischphasen mehr oder weniger stark vorhanden und nicht auf bestimmte Konzentrationen beschränkt ist und die sich in den einzelnen Legierungsgruppen in verschiedener Weise äußert. [A. 96.]

¹⁴⁾ Siehe A. Westgren, l. c.¹⁵⁾ Siehe U. Dehlinger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 148 [1932]; Z. physik. Chem. Abt. B. 22, 45 [1933].