

## H. W. Kohlschütter\*): Die Entwicklung der wissenschaftlichen Arbeiten Eduard Zintl in Freiburg und Darmstadt.

Die Quelle der wissenschaftlichen Erfolge Eduard Zintls war seine Freude an der Herstellung von Stoffen, an ihrer Beschreibung und Anwendung. Man erkennt die praktischen und ideellen Voraussetzungen dieser Erfolge, wenn man die Umwelt betrachtet, in der Zintl arbeitete, und wenn man die Entwicklung seiner Arbeitsrichtungen verfolgt. — Beides soll hier geschehen.

### Freiburg 1928 — 1933.

Am 1. April 1928 übernahm Zintl als Nachfolger von Robert Schwarz die anorganische Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg im Breisgau. Hier kam er in einen wissenschaftlich regen und lebensfrohen Kreis. Hermann Staudinger, der Direktor des Laboratoriums, entwickelte damals auf breiter Front die Chemie hochpolymerer Verbindungen. Als Leiter der pharmazeutischen und organischen Institutsabteilungen wirkten Karl Winterfeld und Walter Hückel, später als Nachfolger Hückels Franz Gottwalt Fischer. Besonders mit dem letzteren hielt Zintl über die Freiburger Zeit hinaus einen freundschaftlichen, durch gleichartige Auffassung mancher Fragen des akademischen Lebens bedingten Verkehr aufrecht.

Die Räume, welche Zintl neben den Unterrichtssälen für Assistenten und Doktoranden zur Verfügung standen, waren knapp bemessen. Sie lagen fast ausschließlich im Sockelgeschoß des Institutsgebäudes. Ihre Ausstattung wurde in dem Maße, als durch den Fortschritt der Arbeiten die Ansprüche stiegen, verbessert. Es lag Zintl, begründete Ansprüche anzumelden. Staudinger förderte ihn nach bestem Vermögen. Außerdem erweiterten Mittel der Gesellschaft der Freunde der Universität Freiburg und der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft (der späteren Deutschen Forschungsgemeinschaft) allmählich seinen Etat.

Zintl war glücklich über das neue Wirkungsfeld. Mit einem gewissen Stolz packte er den von München mitgebrachten Grundstock von Apparaturen — einen Kryostaten, eine Zelle für Potentialmessungen in flüssigem Ammoniak — aus. Seine Mitarbeiter, die ihn hierher begleitet hatten und sich neu dazu gesellten, bildeten eine feste Arbeitsgemeinschaft um ihn, trotzdem sich die politischen Gegensätze der Jahre 1928—1933 in Deutschland zuweilen auch in ihrer Haltung widerspiegelten. Es lag ein besonderer, in demselben Sinn später kaum mehr erreichter Glanz über diesem Lebensabschnitt. Zintl wurde kaum durch Verpflichtungen außerhalb des Instituts, überhaupt nicht durch Verwaltungsgeschäfte innerhalb des Instituts von seinen Arbeiten abgelenkt. Er konnte die Versuche teilweise selbst ausführen oder zumindest stetig leiten. Infolgedessen entwickelte sich in seinem Laboratorium die reinste Form der Verbindung von Lehr- und Forschertätigkeit.

Zintl arbeitete viel; aber er blieb gesellig. Er munterte sich oft durch das Rauchen starker Zigarren auf. Seine Erholung im Schnee beim Skilaufen

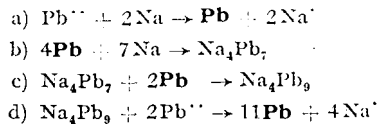
\*) Für diese Darstellung habe ich meine Erinnerungen aus den Jahren 1928 bis 1941, die Originalarbeiten Zintls und Angaben seiner Schüler Dr. habil. Georg Brauer u. Dr. Wilhelm Morawietz benützt. K.

zu suchen, was in Freiburg nahe gelegen hätte, ließ er sich nicht bewegen. Er liebte die trockne Landstraße auf schnellen Fahrten mit seinem Motorrad, einer starken Maschine. Die Leidenschaft, schnell zu fahren, besaß er auch später, als er das Motorrad mit einem Wagen vertauschen konnte.

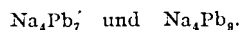
### Die Entwicklung der Arbeiten über intermetallische Verbindungen.

Gleich die erste in Freiburg durchgeführte Versuchsreihe löste den Vergleich von salzartigen Verbindungen mit Legierungsphasen und damit die Gedankengänge aus, die sich als roter Faden durch die Mehrzahl seiner späteren Arbeiten zogen.

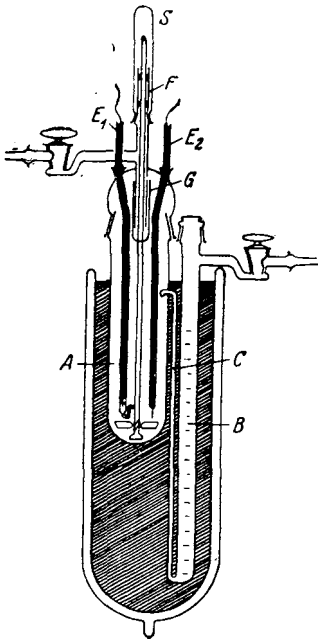
In der heute als klassisch bezeichneten Entwicklungsperiode der Chemie waren gasförmige und gelöste Stoffe im Mittelpunkt des Interesses gestanden. Durch die Verbesserung der apparativen Hilfsmittel war in zunehmendem Umfang die Übertragung der Chemie wäßriger Lösungen auf verflüssigte Gase als Lösungsmittel, z. B. Ammoniak, möglich geworden. Zintl wollte in diese Arbeitsrichtung eingreifen. Er ließ farblose Lösungen des Salzes Bleijodid in flüssigem Ammoniak mit blauen Lösungen von elementarem Natrium in flüssigem Ammoniak reagieren. Dabei wurden Blei-Ionen durch Natrium reduziert und als feinteiliges metallisches Blei ausgeschieden (a). Das Blei löste sich durch Reaktion mit weiterem Natrium zu grünen Natrium-Bleiverbindungen auf (b, c) und schied sich schließlich erst durch Umsetzung dieser löslichen Verbindungen mit Blei-Ionen endgültig wieder als metallisches Blei aus (d):



Dadurch, daß diese Reaktionen mit Lösungen bekannter Metallgehalte nach dem Vorbild einer potentiometrischen Titration messend verfolgt wurden, ergab sich die Zusammensetzung der löslichen Natrium-Blei-Verbindungen als

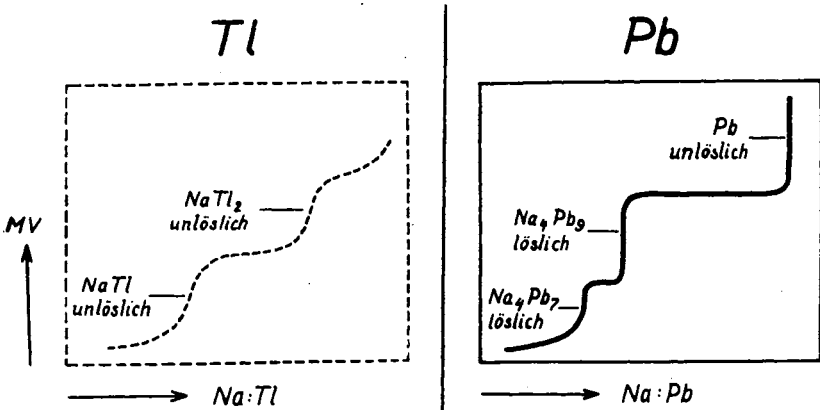


Voraussetzung für das Gelingen des Versuchs war die Ausbildung eines unter dem Siedepunkt des Ammoniaks genau arbeitenden Thermostaten. In diesen mußten die Gefäße mit den beiden Lösungen so eingebaut sein, daß abmeßbare Mengen der Natrium-Ammoniaklösung unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit tropfenweise zu der Bleilösung fließen konnten. Während der Umsetzung wurden fortlaufend die Gleichgewichtspotentiale an Platinelektroden bestimmt (Abbild. 1). Sprunghafte Änderungen der Werte der Gleichgewichtspotentiale bei geringen Änderungen des



Abbild. 1. Apparat zur Ausführung potentiometrischer und konduktometrischer Titrationen in flüssigem Ammoniak (Ztschr. physik. Chem. [A] 154, 1).

Mengenverhältnisses von Natrium und Blei im Reaktionsgefäß zeigten dann die Zusammensetzung der potentialbestimmenden Reaktionsprodukte an. Die Gleichgewichtspotentiale stellten sich verhältnismäßig schnell ein, da es sich um Umsetzungen löslicher Stoffe handelte (Abbild. 2a).



Abbild. 2b.

Abbild. 2a.

Potentialkurven für die Umsetzungen von Bleijodid (2a) und Thalliumjodid (2b) mit Natrium in flüssigem Ammoniak. (Die Abbild. 2b ist schematisch auf Grund einer in der Originalarbeit stehenden Tafel entworfen und deswegen mit punktierten Linien gezeichnet.)

Die analoge Umsetzung einer Ammoniaklösung des Salzes Thallojodid mit einer Natrium-Ammoniaklösung führte ebenfalls zu Wendepunkten in gleichartig aufgenommenen Potentialkurven (Abbild. 2b). Im einzelnen aber waren die Erscheinungen wesentlich verschieden von den Erscheinungen im ersten Versuch. Alle Reaktionsprodukte waren unlöslich. Sie konnten sich bei den tiefen Versuchstemperaturen nur sehr langsam ineinander umwandeln, so daß sich die Ausführenden des Versuchs bis zur Einstellung der Gleichgewichtspotentiale oft durch einen Dauerskat wachhalten mußten.

Dieser Gegensatz der Erscheinungen wiederholte sich immer wieder, wenn einerseits an Stelle von **Blei** Elemente mit Natrium umgesetzt wurden, die in den langen Perioden des Systems der Elemente 1 bis 4 Stellen vor Edelgasen stehen, wenn andererseits an Stelle von **Thallium** Elemente an 5. bis 7. Stelle vor Edelgasen verwendet wurden. Aus den Bedingungen des Experiments ergab sich im System der Elemente ein Trennungsstrich:

- 7	- 6	- 5		- 4	- 3	- 2	- 1	
					N	O	F	Ne
				Si	P	S	Cl	Ar
Cu	Zn	Ga		Ge	As	Se	Br	Kr
Ag	Cd	In		Sn	Sb	Te	J	X
Au	Hg	Tl		<b>Pb</b>	Bi	.	.	Rn

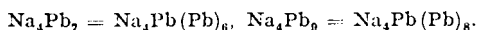
Der Sinn dieses Trennungsstriches mußte durch die Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte bei den Umsetzungen der einzelnen Elemente mit Natrium (Alkali- bzw. Erdalkalimetallen) aufgeklärt werden. Dies läßt sich am Beispiel des Bleis und Thalliums weiter verfolgen.

#### Aus dem System Natrium-Blei.

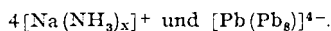
In den Verbindungen  $\text{Na}_4\text{Pb}_7$  und  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  hatten sich Natrium und Blei nicht nach den Regeln der Valenzlehre verbunden. Da beide Verbindungen löslich waren, konnte ihre Struktur mit den experimentellen Methoden und theoretischen Vorstellungen untersucht werden, die sich für die Beschreibung von Komplex-Verbindungen bewährt hatten. Sie ließen sich zunächst formal auf die valenzmäßig zu erwartende Verbindung des 1-wertigen Natriums mit 4-wertigem Blei



zurückführen, wenn ihr Mehrgehalt an Blei unter Anwendung der geläufigen Koordinationszahlen 6 bzw. 8 als Anlagerung von je 6 bzw. 8 Blei-Atomen an je ein 4-fach geladenes Blei-Ion aufgefaßt wurde:



Tatsächlich enthielten die Lösungen bleihaltige Teilchen kolloider Dimensionen mit Brownscher Bewegung, die im elektrischen Feld zur Anode wanderten und deren Gewicht nach Überführungsmessungen des Amerikaners Smyth diesem Formelgewicht entsprach. Da beim Eindampfen der Lösungen feste (amorphe) Ammoniakate faßbar waren, mußten auch in den Lösungen Ammoniakate, und zwar Ammoniakate polar gebauter, d. h. salzartiger Verbindungen vorliegen, z. B. mit den Ionen



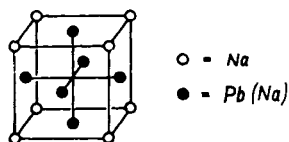
Diese Salze wurden als polyanionige Salze bezeichnet. Ihre Vorbilder waren in den Polysulfiden gegeben. Mit dem Entzug des Ammoniaks änderte sich der Charakter der Verbindung  $\text{Na}_4(\text{NH}_3)_x\text{Pb}(\text{Pb}_6)$  vollständig. Ihre Zusammensetzung wurde



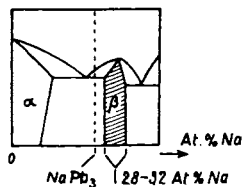
sie hatte metallisches Aussehen, war krystallisiert und war wie eine aus Blei und Natrium im selben Mengenverhältnis erschmolzene Legierung nur aus Atomen aufgebaut. Die röntgenographische Strukturanalyse ließ keine Atomgruppen ( $\text{Pb}_6$ ) mehr erkennen. Eine Natrium-Blei-Legierung war also keine Komplex-Verbindung. Sie konnte auch im Gegensatz zu salzartigen Verbindungen das Mengenverhältnis ihrer Komponenten ändern, ohne den Charakter eines einheitlichen Stoffes zu verlieren. Die Beschreibung der Legierung  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  erforderte mehr bzw. andere Kennzeichen als die Beschreibung salzartiger Verbindungen:

- 1) Die Angabe der Zusammensetzung:  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$ .
- 2) Die Angabe der Atomlagen im Krystall:  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  bildete ein kubisch-flächenzentriertes Atomgitter.

3) Die Angabe der Grenzen, innerhalb derer sich die Zusammensetzung ohne Verlust der Einheitlichkeit des Stoffes ändern kann, des sog. Homogenitätsbereichs: Im Zustandsdiagramm des Systems Natrium-Blei reichte die sog.  $\beta$ -Phase von 28 bis 32 Atomproz. Natrium. Innerhalb dieses Bereichs lag die Zusammensetzung  $\text{Na}_4\text{Pb}_9 = 30.7$  Atomproz. Natrium. Die Atomlagen in den Krystallen dieser Phase ließen sich dadurch beschreiben, daß in dem Atomgitter einer Verbindung  $\text{NaPb}_3$  einige der regelmäßig verteilten Bleiatome durch Natriumatome ersetzt wurden. Es ließ sich eine Beziehung zwischen einer völlig geordneten und einer ungeordneten Atomverteilung herstellen (Abbild. 3a u. 3b).



Abbild. 3a. Atomverteilung im Krystallgitter der Verbindung  $\text{NaPb}_3$ .

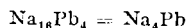


Abbild. 3b. Homogenitätsbereich der  $\beta$ -Phase im System Natrium-Blei.

Die Tatsache, daß die Zusammensetzung intermetallischer Verbindungen nicht immer den einfachen Valenzregeln gehorcht, gehörte seit den Arbeiten Gustav Tammanns zu den bekanntesten Erfahrungen aus der Chemie der Legierungen. Durch die Entdeckung der polyanionigen Salze und ihrer Beziehungen zu Legierungsphasen wurde nun die Frage nach den valenzmäßig richtig zusammengesetzten Verbindungen besonders wichtig.  $\text{Na}_4\text{Pb}$  stellte ja den Grundkörper der polyanionigen Salze  $\text{Na}_4\text{Pb}(\text{Pb})_6$  und  $\text{Na}_4\text{Pb}(\text{Pb})_8$  dar. Bei den geschilderten Umsetzungen von Blei und Natrium in flüssigem Ammoniak war die Verbindung  $\text{Na}_4\text{Pb}$  jedoch nicht in Erscheinung getreten. Aus Beobachtungen in analogen Stoffsystemen (Natrium-Wismut) war zu schließen, daß nur die **polyanionigen** Salze in flüssigem Ammoniak löslich, die zugehörigen Grundkörper dagegen unlöslich seien. Deshalb versuchte Zintl, die Verbindung  $\text{Na}_4\text{Pb}$  durch Erschmelzen von Natrium-Blei-Legierungen herzustellen, die mindestens den von der Formel verlangten Natriumgehalt aufwiesen. Mit flüssigem Ammoniak löste er den von Blei nicht gebundenen Anteil des Natriums heraus. Er analysierte den Auslaugungsrückstand sehr genau. Die Analyse entsprach der Zusammensetzung

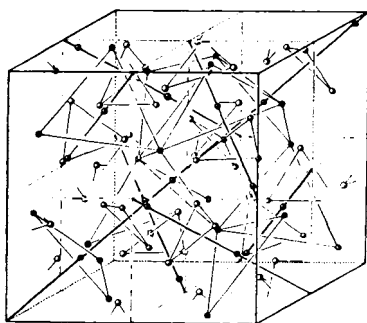


Eine nicht so genaue Analyse hätte vermuten lassen, daß hier tatsächlich die gesuchte Verbindung

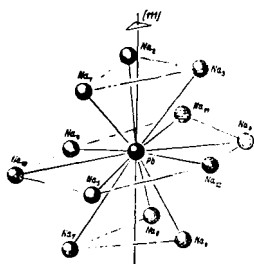


vorliege. Die vollständige Bestimmung aller Atomlagen im Elementarkörper ihres Krystalls bestätigte jedoch die chemische Analyse. Ein Bleiatom hatte demnach nicht die Fähigkeit, ohne Mithilfe von Ammoniak und von weiteren Bleiatomen so viel Natriumatome zu binden, als auf Grund der Bildung 4-fach geladener Bleianionen denkbar gewesen wäre. Die Zusammensetzung der natriumreichsten Bleilegierung kam jedoch dem erwarteten Grenzwert sehr nahe. In den polyanionigen Salzen war das 4-fach geladene Blei-Anion

durch Einlagerung von Ammoniak und durch Anlagerung von 6 bzw. 8 Bleiatomen stabilisiert.



Abbild. 4a. Elementarzelle von  $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ .



Abbild. 4b. Nachbarschaft eines Bleiatoms im Gitter von  $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ .

Schon das Bild des Elementarkörpers der Verbindung  $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$  (Abbild. 4a) mit seinem Inhalt von 76 Atomen vermittelt den Eindruck, daß eine sehr genaue Kristallstrukturbestimmung notwendig war. Das rechnerische Ergebnis dieser Kristallstrukturbestimmung beruhte auf der Herstellung reiner Einzelkristalle der empfindlichen Verbindung. Die Bestandteile Natrium und Blei mußten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit zur Reaktion gebracht, gut ausgebildete Kristalle des Reaktionsproduktes mußten unter vielen Kristallen ausgesucht, von schlecht ausgebildeten Kristallen getrennt und ohne auch nur oberflächliche Veränderung in die Geräte zur Röntgenaufnahme gebracht werden. Die dazu nötige apparative Technik wurde im Laboratorium gelegentlich scherzhaft als „anaerobe“ Arbeitsweise bezeichnet. Sie war vor den Arbeiten Zintl's nicht allgemein üblich oder wurde unterschätzt. Zintl selbst wies anderen Bearbeitern ähnlich empfindlicher Stoffsysteme wiederholt Fehlschlüsse auf Grund ungenügender stofflicher Vorsicht nach. In einer seiner Mitteilungen steht einmal die ironische Bemerkung: „Herr X glaubte offenbar, die Probe-stückchen nur durch Umhüllung mit Zigarettenpapier vor dem Einfluß der Luft schützen zu können.“

Den Schritt von der Chemie gasförmiger und gelöster Stoffe in die Chemie der nur im festen Zustand bestehenden Stoffe, der sog. Festkörper, hat Zintl nicht erstmalig und nicht allein getan. An wenigen Stellen der chemischen Fachliteratur kommt jedoch der mit diesem Schritt verbundene Wechsel der Erscheinungen und Methoden in einem Stoffsystem so sinnfälliger Geltung, wie in der Arbeit über „Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des Natriums in flüssigem Ammoniak“.

#### Aus dem System Natrium-Thallium.

Durch Reaktion von Natrium mit Thallium in flüssigem Ammoniak war die Verbindung



entstanden. Sie hatte sofort bei ihrer Bildung, schon unter dem flüssigen Ammoniak, das Aussehen einer Legierung. Enthielten ihre Kristalle wie

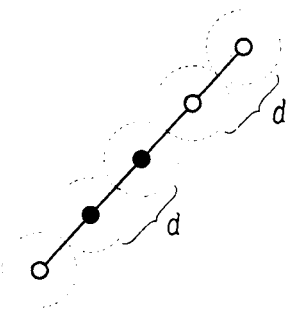
die polyanionigen Salze in dem System Natrium-Blei Atomkomplexe? Nein. Die vollständige Aufklärung der Krystallstruktur ergab auch hier ein aus einzelnen Atomen aufgebautes Krystallgitter mit allerdings neuartigen geometrischen Eigenschaften. Sie führte Zintl mitten in die Lehre von den Baugesetzen kristallisierter Stoffe hinein. In dieser stand damals die Frage nach der Abhängigkeit der Krystallstruktur vom Mengenverhältnis, von der Größe und von den Polarisations-eigenschaften der sie aufbauenden Atomsorten im Vordergrund des Interesses.

Die Strukturanalyse lieferte die Abstände der Mittelpunkte von Natriumatomen und Thalliumatomen. Wurden die Atome als gegenseitig sich berührende Kugeln aufgefaßt, dann entsprach der kürzeste Abstand gleichartiger Atome dem Durchmesser dieser Atomsorte. Die Eigenart des NaTl-Krystallgitters bestand darin, daß in einer Richtung kürzester Atomabstände (Abbild. 5) die Atome beider Bestandteile gleiche Abstände zueinander einnahmen, also gleich groß sein mußten. Es war somit möglich, durch krystallographische Vermessung einer einzigen Substanz gleichzeitig und unabhängig von Vermessungen anderer Substanzen, die Größe von 2 Atomsorten zu bestimmen. Vor der Entdeckung der NaTl-Struktur konnten durch Unterteilung gemessener Atomabstände absolute Größen von Atomen nur durch Vermessung solcher Krystalle bestimmt werden, die entweder aus lauter gleichartigen Atomen zusammengesetzt waren oder unter zwei verschiedenen Atomsorten eine Atomsorte mit bekannter Größe enthielten.

Ein Vergleich der Größe des Natrium- oder Thalliumatoms in der Verbindung NaTl mit der Größe des Natriumatoms in einem Krystall von elementarem Natrium und mit der Größe des Thalliumatoms in einem Krystall von elementarem Thallium bewies, daß bei der Verbindungsbildung NaTl aus Natrium und Thallium der Radius des Thalliumatoms praktisch unverändert, der Radius des Natriumatoms dagegen um 13% kleiner geworden war. Die starke Verformung oder die sog. Polarisation des Natriumatoms konnte sozusagen als Vorstufe einer Ionenbildung gedeutet werden, bei der Thalliumatome Valenzelektronen der Natriumatome in ihren Bereich gezogen hatten. Legierungen mit sehr unedlen Komponenten nahmen demnach eine Mittelstellung zwischen echten Salzen und echten Metallen ein.

Die ordnenden Gesichtspunkte in den Arbeiten über intermetallische Verbindungen.

Die beiden Beispiele aus den Systemen Natrium-Blei und Natrium-Thallium veranschaulichen Zintls Arbeitsweise am einzelnen Objekt gut. Sie genügen nicht, wenn eine wesentliche Eigenschaft des Chemikers gekennzeichnet werden soll: Diese besteht in seinem Bestreben, durch einen möglichst breiten Stoffvergleich Erkenntnisse neu zu gewinnen oder zu erhärten. Zintl hat selbst eine knappe Übersicht über die Stoffsysteme und über die Fragen gegeben, die ihm im Rahmen der Chemie intermetallischer Verbindungen besonders beschäftigten. Es ist bezeichnend, daß er darin keine



Abbild. 5. Kürzeste Abstände von Na- und Tl-Atomen im NaTl-Gitter. Atomdurchmesser =  $d$ . Atomradien =  $d/2$ .

durch Zwischenüberschriften betonte Unterteilung vorgenommen hat. Seine Grundidee war immer dieselbe: Er wollte Stoffe herstellen und diese zweckmäßig beschreiben. Er ließ sich dabei bald von der einen, bald von der anderen theoretischen Vorstellung leiten; er hatte nicht die Absicht, Beweise zur Stütze nur einer Vorstellung beizubringen. Dies läßt sich durch einen Ausspruch belegen, der sich in der Erinnerung seiner damaligen Schüler erhalten hat und bereits in die Literatur eingegangen ist: „Wir wollen nur messen, die Theorie machen wir dann schon hinterher dazu!“ Deshalb sprach Zintl auch in seiner Übersicht nur von „vier ordnenden Gesichtspunkten“ in dieser Gruppe von Arbeiten; er meinte damit die Fragen:

- 1) nach der Fähigkeit der Metalle, Anionen zu bilden;
- 2) nach den Krystallstrukturtypen, die einerseits nur bei salzartigen Verbindungen, andererseits nur bei Legierungsphasen zu finden sind;
- 3) nach den Valenzregeln, welche die Zusammensetzung intermetallischer Verbindungen beschreiben;
- 4) nach dem Zusammenhang zwischen der Krystallstruktur und der Größe der Krystallbausteine.

Die Beantwortung dieser Fragen geschah durch eine sehr große Zahl von Einzeluntersuchungen.

#### Anionen-bildende Elemente.

Die für den Nachweis des polyanionigen Salzes  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  benutzte potentiometrische Methode hatte für mehrere Elemente quantitative Aussagen über die Zusammensetzung derjenigen Anionen erlaubt, welche bei den Reaktionen mit Natrium in flüssigem Ammoniak entstanden. Da diese Methode zeitraubend war, wurden weitere metallische Elemente mit Hilfe einer elektrolytischen Methode qualitativ auf ihre Fähigkeit, Anionen zu bilden, geprüft: Aus absoluten ammoniakalischen Lösungen von Alkalijodiden wurde Alkalimetall an Kathoden der betreffenden Elemente abgeschieden. Bildete das Kathoden-Metall mit Alkalimetall lösliche Salze, dann waren diese durch Färbung der Lösung zu erkennen; ihre Anionen wurden in den Anodenraum überführt und dort zu Metall reduziert. Als zuverlässiger erwies sich jedoch die bereits am Beispiel der Verbindung  $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$  erläuterte Auslaugung von erschmolzenen Natriumlegierungen mit flüssigem Ammoniak. Unter diesen Bedingungen gingen (in Form von polyanionigen Salzen)

nicht in	in
Lösung	Lösung
Ga	Ge
In	Sn
Tl	Pb

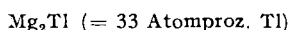
Es konnte also auch mit den vereinfachten Arbeitsmethoden der durch das System der Elemente gezogene Trennungstrich bestätigt werden, insbesondere für solche Metalle, die in unmittelbarer Nähe (links und rechts) des Striches stehen. Indirekte Hinweise auf den elektrischen Zustand einer Atomsorte in ihren Verbindungen mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallen lieferte



außerdem die Krystallstruktur der Verbindungen. Es war zu vermuten, daß einzelne Krystallstrukturtypen für salzartige Verbindungen charakteristisch sind und nicht in Legierungsphasen auftreten. Zu diesen gehörte das Ionengitter des Calciumfluorids  $\text{CaF}_2$  für Verbindungen des allgemeinen Formeltyps  $\text{AB}_2$  bzw.  $\text{A}_2\text{B}$ . Fluoritstruktur war für die Verbindungen  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  und  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  bekannt und wurde nun ergänzend für

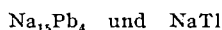


nicht dagegen für eine Legierung der Zusammensetzung



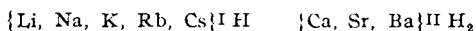
gefunden. Dieses Ergebnis leitete systematische Untersuchungen über Krystallstrukturen salzartiger Verbindungen ein.

Die Grenze für Anionen-bildende Elemente im System fiel mit der Grenze zusammen, bis zu welcher die Elemente flüchtige Hydride bilden. Auch Zintl's Befunde enthielten Anzeichen dafür, daß diese Grenze nicht scharf sei. In den Systemen Natrium-Blei und Natrium-Thallium gaben bereits die Verbindungen



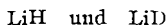
Anlaß, auf Übergänge zwischen salzartigen Verbindungen und Legierungsphasen hinzuweisen. Trotzdem sah Zintl keinen Grund, die Grenze nicht ausdrücklich zu betonen. Sie ließ sich zwar atomtheoretisch noch nicht genügend begründen. Er hatte sie aber unter definierten Versuchsbedingungen gefunden. Gelegentlich nannte er die Behauptung, daß nur die Elemente an 1. bis 4. Stelle vor Edelgasen Anionen-bildende Elemente seien, eine unvorsichtige Formulierung, setzte aber gleichzeitig hinzu: „Wenn wir die unvorsichtigere Formulierung bevorzugten, so geschah dies deshalb, weil die Existenzbedingungen der Anionen in den betrachteten Komplexen (d. h. in den polyanionigen Salzen) günstiger sind als in anderen chemischen Verbindungen...“

Als Anionen-bildendes Element erschien auch der Wasserstoff in den salzartigen Hydriden der Alkali- und Erdalkalimetalle. Zintl griff den Wasserstoff nicht ausschließlich unter dem Gesichtspunkt der Anionen-Bildung oder aus Gründen der Systematik auf. Tatsächlich war ja der Anionen-Charakter des Wasserstoffs durch die Elektrolyse des Lithiumhydrids bereits nachgewiesen. Die Alkali- und Erdalkalihydride waren jedoch noch nicht in höchster Reinheit hergestellt worden. Zintl sah deshalb auch hier zunächst wieder eine verlockende präparative Aufgabe. Nachdem er diese gelöst hatte, fielen ihm der Nachweis der streng stöchiometrischen Zusammensetzung



und die Bestimmung der Krystallstruktur in die Hand. Alle Alkalihydride hatten  $\text{NaCl}$ -Struktur; die Struktur der Erdalkalihydride ließ sich durch rhombische Elementarkörper beschreiben; ihr Krystallgitter stellte eine Übergangsform zwischen einem Fluoritgitter ( $\text{AB}_2$ ) und einem Schichtengitter dar. Da Zintl's Präparate sehr rein und da die Röntgendiagramme dieser

Präparate sehr genau zu vermessen waren, konnte weiterhin angegeben werden, daß sich die Gitterkonstanten von



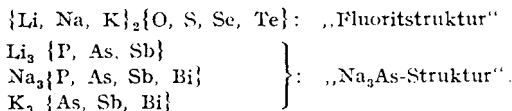
um 0.5% unterscheiden.

### Krystalstrukturtypen.

Nachdem die krystalchemische Methode in einigen einfachen Fällen zu Entscheidungen über Bindungsarten benutzt worden war, mußten die Betrachtungen über den Krystalbau von salzartigen Verbindungen und von Legierungsphasen weiter ausgedehnt werden: „Zusammenhänge von Atombau und Legierungskonstitution sind vorläufig nur empirisch mit Hilfe von Strukturanalogien zu gewinnen.“

Zintl verglich viele bekannte Krystalstrukturen untereinander und bestimmte viele noch unbekannte Krystalstrukturen erstmalig, letztere z. Tl. vollständig, z. Tl. bis zur Festlegung des Gittertyps. Die Richtlinien, nach denen die Stoffsysteme zur Bearbeitung ausgedehnt wurden, waren verschieden:

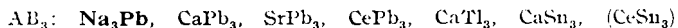
a) Einerseits interessierten die Verbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle mit Elementen rechts des Trennungsstriches im System, an 1. bis 4. Stelle vor Edelgasen, insbesondere die Verbindungen mit Elementen der Sauerstoff- und Stickstoffgruppe:



Auch die Zusammensetzung der dabei beobachteten Magnesiumverbindungen entsprach der gewohnten Wertigkeit der Komponenten; sie konnte ausschließlich mit der Annahme bekannter Kationen und Anionen verstanden werden. Unter den Lithiumverbindungen erreichten nur die lithiumreichsten Verbindungen den valenzmäßig zu erwartenden Grenzwert der Zusammensetzung; daneben wurden lithiumärmere Verbindungen beobachtet, deren Zusammensetzung nicht mehr den Valenzregeln für salzartige Verbindungen gehorchte.

b) Andererseits interessierten intermetallische Verbindungen der Elemente links des Trennungsstriches im System an 5. bis 7. Stelle vor Edelgasen. Hier konnte auch die Zusammensetzung der beobachteten Magnesiumverbindungen die valenzmäßig zu erwartenden Grenzwerte überschreiten. Alle Krystalstrukturen dieser Verbindungen waren charakteristisch für Metalle und Legierungen.

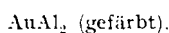
c) Weiterhin interessierten intermetallische Verbindungen, die auf Grund gleicher Formeltypen Analogien ihrer Krystalstrukturen erwarten ließen. Die Strukturen der Verbindungen vom Formeltyp



waren analog. Sie stellten alle das kubisch-flächenzentrierte Atongitter der Verbindung  $\text{Na}_3\text{Pb}$  in Abbild. 3a dar, obschon sie Elemente mit ver-

schiedener Wertigkeit enthielten. Diese Verbindungen konnten auch in ähnlichen Grenzen wie  $\text{Na}_3\text{Pb}$  das Mengenverhältnis ihrer Komponenten ohne Verlust der Einheitlichkeit der Phase ändern. Lediglich das Gitter von  $\text{SrPb}_3$  war schwach zu einem weniger symmetrischen, tetragonalen Gitter verformt. (Für  $\text{CeSn}_3$  konnte die Verteilung der beiden Atomsorten Ce und Sn nicht genau festgestellt werden, weil sie beide ein zu ähnliches Streuvermögen für Röntgenstrahlen besitzen.)

Die Grenze zwischen Salze-bildenden und Legierungen-bildenden Elementen prägte sich tatsächlich in der Zusammenstellung der Krystallstrukturen ihrer Verbindungen aus. Allerdings gab es auch dabei Anzeichen dafür, daß diese Grenze nicht scharf sei. So wurde z. B. Fluoritstruktur, die als besonders typisch für salzartige Verbindungen vom Formeltyp  $\text{AB}_2$  angesehen werden konnte, bei vereinzelt Legierungsphasen gefunden:



Aber derartige Abweichungen von der Regel schienen an sehr spezielle Bindungsverhältnisse zwischen den beteiligten Atomsorten gebunden zu sein.

### Valenzelektronenregel.

Das durch die Frage nach den Krystallstrukturtypen von Legierungsphasen gesammelte Tatsachenmaterial ermöglichte eine Überprüfung der 1926 von Hume-Rothery einerseits, von Westgren und Phragmén andererseits aufgestellten „Valenzelektronenregel“. Der Regel zufolge sollte die Struktur von Legierungsphasen von dem Verhältnis der Gesamtzahl der Valenzelektronen zu der Gesamtzahl der am Aufbau beteiligten Atome (Valenzelektronenkonzentration) abhängen. Für Legierungsphasen gleicher Struktur sollte dieses Verhältnis gleich sein. Die Regel war für Komponenten mit nicht extrem großen Unterschieden ihrer Ionisierungstendenz abgeleitet worden. Für Legierungsphasen, die sehr unedle Metalle enthielten, galt sie nicht, „wenigstens nicht in ihrer jetzigen Form“:

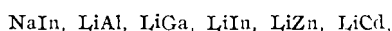
Kubisch-flächenzentr. Krystallstruktur bildeten	$\text{Li}^1\text{Ag}^1$ ,	$\text{Mg}^{11}\text{Ag}^1$ ,	$\text{Na}^1\text{Tl}^{III}$ ,	$\text{Ca}^{II}\text{Tl}^{III}$
mit der Valenzelektronenkonzentration . . . . .	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$

Die Regel wurde deswegen nicht abgelehnt, sondern nur für verbesserungsbedürftig, vor allem für verbesserungsfähig gehalten. Eine gewisse Willkür lag ja von vornherein in der Annahme der Valenzelektronenzahl in Metallen. Es war zu erwarten, daß diese Annahme in Zukunft durch magnetische Messungen besser begründet würde.

### Atomgrößen.

Die Messung der Wirkungsbereiche oder der Radien von Krystallbausteinen hatte bei der Aufstellung krystallchemischer Gesetzmäßigkeiten immer eine große Rolle gespielt. In überzeugenden Fällen war das Größenverhältnis der Bausteine als bestimmend für den Krystallbau erkannt worden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Radius eines Atoms oder Ions von der Zahl der in nächster Nachbarschaft stehenden Atome oder Ionen, d. h. von den Koordinationsverhältnissen im Krystall abhängt

waren Voraussagen möglich geworden. Nun lehrte das Beispiel der Verbindung NaTl und analoger NaTl-Strukturen:



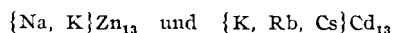
daß sich in ihnen der Atomradius der unedleren Komponenten auch unter vergleichbaren Koordinationsverhältnissen stark mit der Natur der zweiten Komponenten ändern konnte. Dies beeinträchtigte „den heuristischen Wert der Radienhypothese in solchen Fällen erheblich“. Zintl konnte sie trotzdem zu Entscheidungen bei neuen Krystallstrukturbestimmungen und zur Deutung auffallender Krystallstrukturen benutzen:

a) In dem System Kalium-Wismut erschien die Verbindung



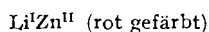
Bei der Strukturdiskussion ihres kubisch-flächenzentrierten Krystallgitters ergaben sich vier Möglichkeiten zur Lokalisierung der Kalium- und Wismutatome im Elementarkörper. Nur eine Möglichkeit entsprach den überlieferten Radienwerten für die beiden Atomsorten mit genügender Genauigkeit. Sie war besonders wahrscheinlich, weil damit die Struktur der Verbindung  $\text{KBi}_2$  mit der bereits bekannten Struktur der Verbindung  $\text{MgCu}_2$  übereinstimmte, die gleichen Formeltyp und nahezu gleiches Verhältnis der Radienwerte ihrer Komponenten aufwies.

b) Die gleichartig kubisch krystallisierten Legierungsphasen



hatten innerhalb der Zn-Reihe bzw. der Cd-Reihe praktisch dieselben Gitterkonstanten, obschon für die Atome der Alkalimetalle verschiedene Radienwerte angenommen werden mußten. Hier schien die gleichbleibende Größe der Zinkatome bzw. der Cadmiumatome die (im einzelnen sehr komplizierte und nicht vollständig aufgeklärte) Krystallstruktur zu bestimmen.

c) Die Gitterkonstanten der NaTl-Strukturen wurden praktisch nur durch die Atomgröße der edleren Komponenten, nicht durch die Atomgröße der unedleren Komponenten bestimmt. Außer der schon erwähnten Gleichheit der Atomabstände Na-Tl und Tl-Tl bestand ein Merkmal des NaTl-Gitters darin, daß die Thalliumatome unter sich nach dem Vorbild der Kohlenstoffatome im Diamantgitter verbunden waren. Sie schienen die 4-Wertigkeit des Kohlenstoffatoms dadurch nachzuahmen, daß sie ein Valenzelektron aus dem Bereich des unedleren Natriumatoms in ihren Bereich zogen und ein die Gitterkonstante bestimmendes Gerüst von sich berührenden Thalliumatomen bildeten. Da auch bei der Verbindung



NaTl-Struktur beobachtet wurde, konnte dies auf einer analogen Tendenz des 2-wertigen Zinkatoms beruhen, sich mit 4 Valenzelektronen zu umgeben. Durch Übernahme eines Valenzelektrons vom Lithiumatom würde jedoch das Elektronenniveau der Diamantbindung nur unvollständig ausgefüllt sein. Dadurch ließ sich möglicherweise die Farbe der Legierung erklären.

Dieses letzte Beispiel zeigte, wie sich bei Zintl's Arbeitsweise verschiedene theoretische Vorstellungen — hier im besonderen die Vorstellungen über die Bedeutung der Valenzelektronen und über die Bedeutung der Atomgrößen der Komponenten für die Struktur von Legierungsphasen — durchdrangen.

#### Zusammenfassung.

Der Beitrag Zintl's zu der Chemie intermetallischer Verbindungen erhielt dadurch seine besondere Note, daß sehr viele stoffliche Komponenten, vor allem auch unedle Metalle in die Untersuchung einbezogen wurden. Die Anwendung unedler Metalle brachte eine Erweiterung der anorganisch-chemischen Arbeitsmethoden und eine Erweiterung der allgemeinen krystallochemischen Erfahrungen. Während vor den Arbeiten Zintl's Gesetzmäßigkeiten vornehmlich aus den Eigenschaften von Legierungsphasen mit sehr ähnlichen Komponenten (nur Leichtmetallen oder nur Schwermetallen) abgeleitet worden waren, machte die Verbindung von sehr unedlen Leichtmetallen mit viel edleren Schwermetallen den Einfluß z. B. der Größe und Polarisierbarkeit der Atomsorten auf die Krystallostruktur viel sinnfälliger. Bezeichnend war vor allem, daß die Untersuchungen die Grenze zwischen ausgesprochenen Legierungsphasen und salzartigen Verbindungen überschritten, ja geradezu in dieser Grenzzone die wichtigsten Ergebnisse zeitigten.

Zintl beschränkte sich auf Stoffsysteme mit zwei Komponenten A und B. Diese wählte er links und rechts des Trennungsstriches im System der Elemente aus. Einige Stoffsysteme der Legierungen-bildenden Elemente untersuchte er über den ganzen Bereich der möglichen Mengenverhältnisse, aus einigen griff er nur entscheidende, ihn aus besonderem Anlaß interessierende Mengenverhältnisse heraus. Für die Auswahl der Komponenten A und B besaß er eine große stoffliche Phantasie. „Es ist schade“, pflegte er zu sagen, „daß es nicht noch viel mehr Atomsorten gibt, die man miteinander kombinieren könnte.“

Intermetallische Verbindungen bilden die Gefügebestandteile metallischer Werkstücke. Die Beziehungen zwischen den Strukturgesetzen der intermetallischen Verbindungen und den mechanisch-technischen Eigenschaften metallischer Werkstücke hat Zintl nicht experimentell bearbeitet. Er hat sie aber einmal in einem Vortrag vor der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt, welcher er ebenfalls finanzielle Unterstützung seiner Untersuchungen verdankte, anschaulich beschrieben. Die Auswirkungen seiner Untersuchungen sind, als ihm 1938 der Verein Deutscher Chemiker die Liebig-Denk Münze verlieh, durch folgende Urkunde festgelegt worden:

„Seine Untersuchungen über intermetallische Verbindungen haben dieses Gebiet entscheidend gefördert, derart, daß nicht nur die reine Wissenschaft, sondern auch die Industrie der Metalle wichtige Anregungen erfahren hat.“

#### Darmstadt 1933 — 1941.

Das Jahr 1938 liegt schon mitten in dem Darmstädter Lebensabschnitt Zintl's. Er war als Nachfolger von Lothar Wöhler am 1. Oktober 1933 zum Vorstand des Instituts für anorganische Chemie an der Technischen

Hochschule ernannt worden. Der Umzug hatte keine Unterbrechung in seinen Arbeiten verursacht. Immer noch ließ sich der rote Faden erkennen, der von der ersten Freiburger Arbeit ausgegangen war.

Sein Institut enthielt zunächst eine anorganisch-analytische und (bis 1938) eine pharmazeutische Abteilung, letztere unter der Leitung von August Eberhard. Er richtete sofort eine physikalisch-chemische Abteilung ein, berief dafür Carl Wagner und übertrug die anorganisch-analytische Abteilung H. W. Kohlschütter. Für das ganze Institut ließ er die Bezeichnung „Institut für anorganische und physikalische Chemie“ einführen. Damit sollte die von ihm vertretene Arbeitsrichtung auch nach außen sichtbar und sollte den an der Technischen Hochschule Darmstadt gegebenen Verhältnissen Rechnung getragen werden. Auch nachdem der Zustand der Arbeitsräume verbessert, ihre Zahl durch den Ausbau des Sockel- und Dachgeschosses vermehrt worden war, erwies sich das 1895 erbaute Haus als zu klein. Das lag nicht in erster Linie an einer zu großen Zahl von Studenten oder Mitarbeitern, vielmehr an dem Arbeitsstil, der sich in der anorganischen und physikalischen Chemie allgemein entwickelt hatte. Die apparativen Hilfsmittel verlangten mehr Raum und eine andere Aufteilung des Raums als früher. Infolgedessen entstand der Plan zu einem Neubau, und diese Planung bildete schließlich den Schwerpunkt der organisatorischen Tätigkeit in Zintls letzten Jahren.

Die Planung begann im Stillen. Durch kleine Skizzen, die wir untereinander austauschten, sollten zuerst die Ansprüche geklärt werden, die grundsätzlich an ein modernes Institut gestellt werden mußten. Die Ansprüche und die Möglichkeiten, sie zu verwirklichen, wuchsen unter Zintls Hand. Am 1. Oktober 1937 legte der Reichsstatthalter und Gauleiter Jakob Sprenger den Grundstein. Am 10. Dezember 1938 fand das Richtfest statt, im Rahmen eines feierlichen, die Entwicklung der ganzen Technischen Hochschule Darmstadt symbolisierenden Aktes, zusammen mit der Grundsteinlegung für je ein Institut für Zellstoff- und Papierchemie und technische Physik.

Das persönliche Interesse, welches der Reichsstatthalter Zintls Wirken entgegenbrachte, übte einen starken Einfluß auf seine Haltung aus. Es handelte sich dabei nicht ausschließlich darum, daß durch die Hilfe des Reichsstatthalters die Lösung praktischer Fragen beschleunigt herbeigeführt werden konnte, sondern auch darum, daß das Bewußtsein einer persönlichen Bindung an Aufgaben des Staates verstärkt wurde und ein natürliches, die wissenschaftliche Arbeit förderndes Gefühl der Sicherheit entstand.

Obschon die Fertigstellung des großen Neubaus, über die schließlich der Krieg hereinbrach, Sorgen verursachte, schuf die gesamte Aufgabe bei Zintl eine selbstbewußte und heitere Stimmung. Dies kam sowohl bei dem engen Zusammenwirken mit dem Architekten, dem Rektor der Hochschule Karl Lieser, als auch bei der täglichen Kleinarbeit zum Ausdruck, die bei der Korrektur von Plänen oder bei Anweisungen auf dem Bau selbst zu leisten war. Sie äußerte sich unzweideutig auch in dienstlichen Schreiben. Als Zintl von einer gewissenhaften Verwaltungsbehörde nach vorangegangenen Verhandlungen zu einer nochmaligen Begründung der Forderung von drei Lastenaufzügen veranlaßt wurde, antwortete er: „Ob die Aufzüge nötig sind oder nicht, kann lediglich ich beurteilen. Wenn darauf hingewiesen wird, daß im jetzigen Institut überhaupt keine Lastenaufzüge vorhanden sind,

dann möchte ich nur bemerken, daß in noch früherer Zeit nicht nur keine Lastenaufzüge, sondern überhaupt keine chemischen Institute gebaut wurden.“

1936 nahm Zintl die Zusammenarbeit mit dem Werk Bitterfeld der I. G. Farbenindustrie A.-G., den Direktoren Dr. Pistor, Dr. Bürgin und Dr. Suchy auf. Durch die Fragen, die nun von außen neu an ihn herankamen, wurden die stofflichen Interessen, die er von Natur aus besaß, nochmals verstärkt; er gestand selbst, daß er nun auch Stoffsysteme für bearbeitungswürdig halte, die er zu Beginn seiner Freiburger Zeit für unarbeitbar oder uninteressant gehalten habe, da sie mit den Methoden der klassischen Chemie nicht faßbar gewesen seien.

Das Forschungslaboratorium der Industrie erweiterte seine organisatorischen und experimentellen Erfahrungen. Beides wirkte sich auf Fragestellung und Methode seiner Arbeiten im Darmstädter Institut aus. Es gelang seiner Arbeitskraft, die an den räumlich getrennten Arbeitsstätten entstehenden Verpflichtungen zu erfüllen. Die ideellen Gegensätze freilich, die sich nun auch vor ihm eröffneten, konnte er in der kurzen Lebenszeit, die ihm noch blieb, nicht mehr voll überwinden. Sie sind wahrscheinlich der Grund dafür gewesen, daß er in diesen Jahren von einer gewissen inneren Unruhe erfüllt blieb.

#### Weitere Entwicklung der Arbeiten über Salze und Oxyde.

Die Arbeiten über intermetallische Verbindungen hatten sich aus dem Vergleich von salzartigen Verbindungen mit Legierungsphasen entwickelt. Allmählich verschob sich der Akzent auf die salzartigen Verbindungen. Die Verbindungen der Anionen-bildenden Elemente waren zum Teil als salzartig idealisiert worden. Infolgedessen mußte nun auch die Frage nach der Mischkrystallbildung salzartiger Stoffe mit einbezogen werden. Diese unterwarf, wo sie gestellt wurde, die Vorstellungen über die Beziehungen zwischen Krystallstruktur und Krystallbausteinen einer besonders strengen Probe.

#### Mischkrystalle.

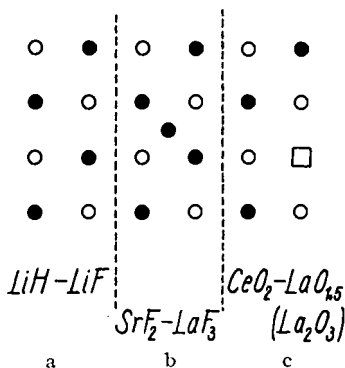
Zintls Gedankenfolge läßt sich durch vier ausgewählte Beispiele von zunehmendem Schwierigkeitsgrad beschreiben:

1) Auf Grund der Krystallstrukturbestimmung des Lithiumhydrids war zu erwarten, daß die Größe des H<sup>-</sup>-Ions annähernd gleich der Größe eines F<sup>-</sup>-Ions sei und daß infolgedessen H<sup>-</sup>-Ionen gegen F<sup>-</sup>-Ionen ohne Änderung der Symmetrieverhältnisse im LiH-Gitter ausgetauscht werden können. Es wurde versucht, Mischkrystalle mit dem Salzpaar LiH und LiF herzustellen. Es wurde aber nur ein geringerer Grad krystallchemischer Verwandtschaft beider Salze, d. h. nur orientierte Verwachsung ihrer Krystallarten beobachtet. Dies war ein Zeichen dafür, daß für den Aufbau eines einheitlichen Lithiumsalzkrystalls aus H<sup>-</sup>-Ionen und F<sup>-</sup>-Ionen die Gleichheit von Ladung und Größe der Anionen noch nicht ausreichte und die Unterschiede im Aufbau ihrer Elektronenhülle noch zu groß waren.

2) Bei dem Salzpaar SrF<sub>2</sub>--LaF<sub>3</sub> bestand ebenfalls Gleichheit der Ionengrößen. Da jedoch der ganze Formeltypus der beiden Verbindungen,

d. h. die Ladung der Kationen und dementsprechend das Mengenverhältnis von Kationen und Anionen verschieden war, konnte Mischkristallbildung, wie sie bei dem Salzpaar  $\text{LiH}-\text{LiF}$  erwartet werden durfte, von vornherein nicht möglich sein. Die tatsächlich doch beobachtete Mischkristallbildung war nach folgendem Aufbauprinzip vor sich gegangen: Alle im Krystallgitter des Strontiumfluorids für Kationen verfügbaren Plätze waren durch  $\text{Sr}^{++}$ -Ionen oder  $\text{La}^{+++}$ -Ionen, alle für Anionen verfügbaren Plätze durch  $\text{F}^-$ -Ionen besetzt. Der Mehrbetrag der für die elektrische Neutralisation der 3-fach geladenen  $\text{La}^{+++}$ -Ionen notwendigen  $\text{F}^-$ -Ionen war zwischen den Kationen- und Anionenplätzen eingebaut. Die Verhältnisse hätten auch umgekehrt sein können. Alle  $\text{F}^-$ -Ionen hätten die vorgeschriebenen Plätze für Anionen einnehmen können, dafür hätte auf jedes eingebaute  $\text{La}^{+++}$ -Ion ein Kationenplatz im Strontiumfluoridgitter freibleiben müssen.

3) Das Dioxyd  $\text{CeO}_2$  nahm das Sesquioxyd  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $=\text{LaO}_{1,5}$ ) in sein Krystallgitter auf. Hier mußten andere Verhältnisse als im Mischkristall des Salzpaares  $\text{SrF}_2-\text{LaF}_3$  vorliegen. Es konnten entweder nach der Besetzung aller Kationen- und Anionenplätze im Krystallgitter zusätzliche Kationen zwischen diesen Gitterplätzen eingebaut, oder es konnte nach der Besetzung aller Kationenplätze durch  $\text{Ce}^{++++}$ -Ionen und  $\text{La}^{+++}$ -Ionen auf je zwei  $\text{La}^{+++}$ -Ionen ein Platz für  $\text{O}^{--}$ -Ionen unbesetzt geblieben sein.



Abbild. 6. Anordnung von Kationen (○) und Anionen (●) in Mischkristallen.

Die Abbild. 6 a, b und c veranschaulicht die drei Typen von Mischkristallen durch eine vereinfachte Darstellung. In ihr sind die wirklichen Symmetrieverhältnisse der Krystallgitter nicht berücksichtigt. Nur die periodische Anordnung von Kationen (Kreise) und Anionen (Punkte) ist angedeutet.

Die Abbild. 6 a, b und c veranschaulicht die drei Typen von Mischkristallen durch eine vereinfachte Darstellung. In ihr sind die wirklichen Symmetrieverhältnisse der Krystallgitter nicht berücksichtigt. Nur die periodische Anordnung von Kationen (Kreise) und Anionen (Punkte) ist angedeutet.

a: entspricht dem (erwarteten) Ersatz von  $\text{H}^-$ -Ionen durch  $\text{F}^-$ -Ionen im  $\text{LiH}$ -Gitter (Punkte =  $\text{H}^-$ -Ionen oder  $\text{F}^-$ -Ionen).

b: zeigt einen Einbau von  $\text{F}^-$ -Ionen (Punkte) zwischen Kationen- und Anionenplätzen im  $\text{SrF}_2$ -Gitter.

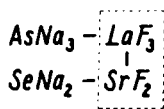
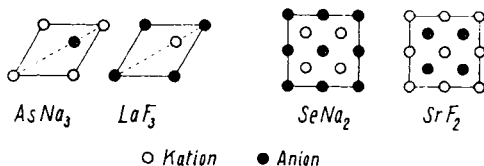
c: zeigt unbesetzte Anionenplätze (Quadrat) im  $\text{CeO}_2$ -Gitter.

$\text{SrF}_2$  und  $\text{CeO}_2$  bilden dasselbe Krystallgitter vom Typ des Calciumfluorids. Die Befunde an ihren Mischkristallen mit  $\text{LaF}_3$  bzw.  $\text{La}_2\text{O}_3$  deuteten das Bestreben dieser Stoffe an, in erster Linie alle Kationenplätze des Calciumfluoridgitters zu besetzen und (wenn es die Mengenverhältnisse verlangten) Anionenplätze freizulassen oder Zwischenräume im Gitter auszufüllen. Damit ergaben sich Beziehungen zu den Vorstellungen über Fehlordnung in Krystallen, die sich auf Grund der Beobachtungen über die elektrische Leitfähigkeit bzw. die Ionenbeweglichkeit in salzartigen Verbindungen entwickelt hatten.



4) Die Krystallstruktur von Natriumarsenid  $\text{AsNa}_3$  ließ sich aus der (etwas idealisierten) Krystallstruktur von Lanthanfluorid  $\text{LaF}_3$  dadurch ableiten, daß Kationen und Anionen im Krystallgitter miteinander vertauscht wurden. Beide Salze waren „antiisomorph“. Dadurch, daß die Mischkrystallbildung von  $\text{LaF}_3$  mit  $\text{SrF}_2$  aus dem zweiten Beispiel dieser Versuchsgruppe bekannt war und sich Strontiumfluorid mit Natriumselenid als antiisomorph erwies, d. h.  $\text{SeNa}_2$  ebenfalls durch Vertauschung von Anionen und Kationen aus dem  $\text{SrF}_2$ -Gitter abgeleitet werden konnte, lag der Versuch nahe, nun auch eine nach dem Vorbild des Salzpaars  $\text{LaF}_3$ - $\text{SrF}_2$  denkbare und auf Grund der Ionengrößen mögliche Mischkrystallbildung der beiden antiisomorphen Verbindungen  $\text{AsNa}_3$ - $\text{SeNa}_2$  zu versuchen.

In Abbild. 7 ist die Antiisomorphie  $\text{AsNa}_3$ - $\text{LaF}_3$  und  $\text{SeNa}_2$ - $\text{SrF}_2$  ebenfalls vereinfacht dargestellt, und zwar im einen Fall durch die Basis des orthohexagonalen Elementarkörpers von  $\text{AsNa}_3$ , im andern Fall durch eine Projektion des kubischen Elementarkörpers von  $\text{SeNa}_2$  auf dessen Basis. Das darunterstehende Formelbild deutet die Beziehung zwischen der bekannten Mischkrystallbildung  $\text{LaF}_3$ - $\text{SrF}_2$  (umrandet) und der gesuchten Mischkrystallbildung zwischen  $\text{AsNa}_3$  und  $\text{SeNa}_2$  (ohne Verbindungsstrich) an.



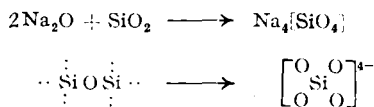
Abbild. 7. Antiisomorphie  $\text{AsNa}_3$ - $\text{LaF}_3$  und  $\text{SeNa}_2$ - $\text{SrF}_2$ .

Der letzte Versuch brachte kein abschließendes Ergebnis. Er ist aber besonders geeignet, die einem Baukastenspiel ähnliche Arbeitsmethode zu veranschaulichen, mit welcher der stoffgewandte Chemiker in die Lehre vom Krystallbau eingreifen konnte. Die Frage nach Mischkrystallbildung warf Zintl auch in den weiterhin bearbeiteten Stoffsystemen unter immer wieder neuen Gesichtspunkten auf.

### Orthosalze.

Die Verflechtung chemisch-präparativer und struktur-theoretischer Richtlinien wurde noch deutlicher bei der Umsetzung von Natriumoxyd mit Säureanhydriden zu Orthosalzen.

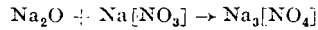
Zintl hatte früher Natriumoxyd aus Nitrat und Azid hergestellt. Einerseits waren für diesen Stoff neue Anwendungsmöglichkeiten erwünscht, andererseits war zu erwarten, daß aus der Zusammensetzung der Orthosalze, die sich hier bildeten, die für säurebildende Elemente höchste Koordinationszahl im sauerstoffhaltigen Säurerest abgelesen werden konnte:



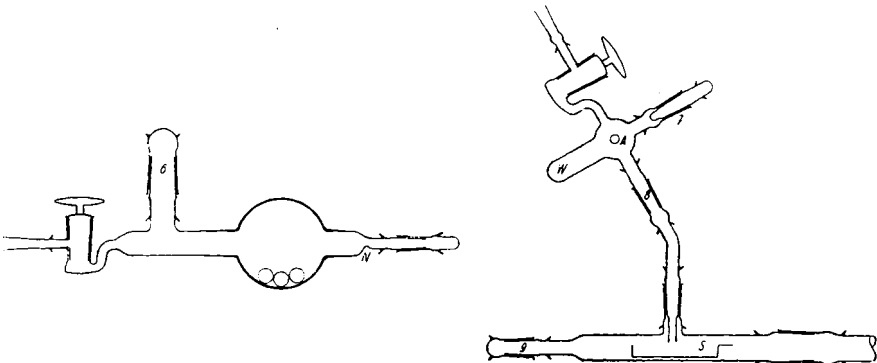
Die Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{O}$  mit  $\text{SiO}_2$  zu Natriumorthosilicat ist noch kein Beispiel für neuartige Orthosalze, oder für die besondere Leistung dieses Reaktionstyps; Orthosilicat wird aus  $\text{SiO}_2$  auch mit Ätznatron gebildet.

Diese Umsetzung ist aber geeignet, einen wesentlichen Zug des Reaktionstyps zu zeigen, da die Koordinationsverhältnisse im Quarz und im Orthosilicat allgemein bekannt sind: Sauerstoffbrücken des Säureanhydrids werden durch die Anlagerung des Metalloxyds gelöst, jedes Zentralatom (Si) wird durch O-Atome koordinativ abgesättigt. Mit der koordinativen Absättigung entstehen aus großen Atomverbänden ( $\text{SiO}_2$ -Gitter) kleine Atomverbände ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Ionen).

Die Anlagerung von Natriumoxyd an Säureanhydride war stufenweise denkbar. In manchen Fällen war es nicht nötig, die erste Stufe praktisch auszuführen; es konnte bereits von basenarmen Salzen ausgegangen werden. So ließ sich z. B. Natriumoxyd mit Metanitrat (dem gewöhnlichen und bisher als basenreichstes Salz der Salpetersäure bekannten Nitrat) in Natriumorthonitrat überführen:

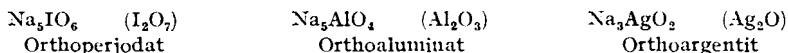


Dieses Salz konnte durch die energetisch ungünstigere Umsetzung von Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd mit Metanitrat nicht hergestellt werden. In Wasser und schon in feuchter Luft zersetzte es sich. Die Empfindlichkeit des Natriumoxyds und mancher Orthosalze gegen Luft und Feuchtigkeit zwang dazu, die gesamte Handhabung dieser Stoffsysteme, das Abwägen und Mischen der Komponenten, die Überführung der Gemische in den Reaktionsraum, die Überführung der Reaktionsprodukte in die Analysengeräte unter sicherem Schutz vor Feuchtigkeit und Kohlensäure vorzunehmen. Für jede einzelne Operation wurden Gefäßformen entwickelt, die leicht miteinander kombiniert und an Vakuum- oder Gasreinigungssystemen angeschlossen werden konnten. Da die Mannigfaltigkeit solcher Zusatzgeräte für das präparative Arbeiten Zintls charakteristisch war, sind zwei derselben in Abbild. 8 nochmals dargestellt: Eine kleine Kugelmühle, in welcher die Stoffe im Vakuum miteinander gemischt werden konnten, und ein Abfüllgefäß, in welchem die Stoffmischungen in einen Tiegel übergeführt und mit diesem in den Reaktionssofen geschoben wurden. Besondere Anforderungen an das Gefäßmaterial stellte der Reaktionsraum, in dem das Natriumoxyd mit seinen Reaktionspartnern erhitzt werden mußte. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde aus der chemischen Analyse und den röntgenographisch nachweisbaren Phasen abgeleitet.



Abbild. 8. Apparatur zum Mischen und Abfüllen gegen Luft und Feuchtigkeit empfindlicher Stoffe.

Der Nachweis der Orthosalzbildung erstreckte sich auf Anhydride von Säuren, amphoteren Hydroxyden und Basen:



Er war ähnlich fruchtbar wie der Nachweis der polyanionigen Salze in Freiburg. Auch er löste eine Gruppe von Untersuchungen aus, die gemeinsame Züge in der Fragestellung (a) oder in der experimentellen Methode (b) aufwiesen, aber von ihrem gemeinsamen Ursprung aus in verschiedene Erscheinungsgebiete führten. Er faßte auch Gedankengänge früherer Arbeiten neu zusammen, bildete also wirklich einen Mittelpunkt in der Darmstädter Arbeitsperiode Zintl's:

a) Zur Frage nach der Struktur von Orthosalzen.

Zunächst prüfte Zintl die für die Zentralatome innerhalb der Anionen der Orthosalze gefundenen Koordinationszahlen auf ihre Abhängigkeit vom Größenverhältnis der Komponenten und von der auf elektrostatischer Grundlage berechenbaren Bildungsenergie der Anionen. Die Zentralatome in den Anionen wurden als positive, die Sauerstoffatome als negative Ionen in die Rechnung eingesetzt. Als wichtiger Teilbetrag der Bildungsenergie erschien dabei diejenige Energie, welche durch Verformung (Polarisation) der Sauerstoff-Ionen unter der Feldwirkung der Zentral-Ionen gewonnen wurde: Je höher die Ladung ( $e$ ), je kleiner der Radius ( $r$ ) eines Zentral-Ions war, um so stärker konnte seine polarisierende Wirkung auf Sauerstoff-Ionen sein. Mit diesem Ansatz ließ sich gleichzeitig ein Bild für die Strukturunterschiede zwischen kristallisierten und glasartig-amorphen Oxyden entwerfen:

Leicht flüchtige, bei tiefen Temperaturen gut kristallisierende Oxyde waren durch hohe Feldwirkung ihrer Zentral-Ionen (großer Wert für das Verhältnis Ladung/Radius =  $e/r$ ) ausgezeichnet. In ihnen wurden die Sauerstoff-Ionen so stark und einseitig an das Zentral-Ion gebunden, daß sich abgrenzbare Moleküle bildeten. Diese ordneten sich als kleine Bausteine unschwer zu Molekülgittern ( $\text{CO}_2$ ).

Oxyde, deren Schmelze sich als Glas unterkühlen ließ, enthielten Zentral-Ionen geringerer Feldwirkung. In ihnen wurden die Sauerstoff-Ionen nicht mehr einseitig von einem Zentral-Ion, sondern von benachbarten Zentral-Ionen gleichzeitig beansprucht. Es entstanden größere Atomverbände, die hohe Viscosität der Oxydschmelze verursachten und sich „infolge ihrer Schwerfälligkeit“ nicht leicht in ein Krystallgitter einordneten ( $\text{SiO}_2$ ).

Oxyde mit noch geringerer Feldwirkung ihrer Zentral-Ionen lagen in den typisch salzartigen Metalloxyden vor; hier ordneten sich die Metall-Ionen und Sauerstoff-Ionen leicht in Koordinationsgitter ein ( $\text{PbO}_2$ ).

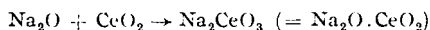
	$\text{CO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{PbO}_2$
c/r des „Kations“	26	10	4.5

Die Fähigkeit zur Bildung glasartiger Oxyde schien also an Grenzwerte des Verhältnisses von Ladung zu Radius ihrer Kationen gebunden zu sein. Versuche an Gläsern wurden von Zintl nicht ausgeführt. Dagegen hatte die hier benutzte Überlegung bereits früher ein anschauliches Versuchsergebnis gebracht: Es war zu erwarten, daß sich Siliciumdisulfid  $\text{SiS}_2$ , dem

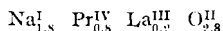
Radienverhältnis seiner Komponenten und der Feldwirkung des Si-Ions entsprechend, zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2$  einordnete. Die Verbindung wurde hergestellt. Ihr Krystallgitter stellte tatsächlich einen Übergang zwischen dem 3-dimensionalen Makromolekülgitter des  $\text{SiO}_2$  und dem Mikromolekülgitter des  $\text{CO}_2$  dar. Das Krystallgitter enthielt als Bausteine 1-dimensionale Makromoleküle (Fäden) von  $\text{SiS}_2$ .

Da Natriumorthonitrat  $\text{Na}_3[\text{NO}_4]$  beobachtet worden war, lag es nahe, auch die Existenz einer Orthosalpetersäure  $\text{H}_3[\text{NO}_4]$  zu prüfen, die der Bruttoformel zufolge in dem Monohydrat  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hätte vorliegen können. Der Versuch lief unentschieden.

Bei allen beobachteten Orthosalzen des Natriums las Zintl die Koordinationszahl für die säurebildenden Elemente nur aus der chemischen Analyse der Orthosalze, nicht aus ihrer Krystallstruktur ab. Dieses Verfahren hatte zur Voraussetzung, daß tatsächlich alle Sauerstoffatome dem Atom des säurebildenden Elements zugeordnet waren. Im Orthonitrat  $\text{Na}_3[\text{NO}_4]$  z. B. konnte darüber kein Zweifel bestehen. Da Zintl grundsätzlich mit der Möglichkeit einer Zuordnung der Sauerstoffatome zu verschiedenen Zentral-Atomen rechnete und analoge Beispiele dafür bekannt waren, achtete er auf solche Möglichkeiten und fand bei der Reaktion



den Typ eines Doppeloxyds, in welchem die aus der Analyse für Ce ablesbare Koordinationszahl 3 nicht mit der tatsächlichen Koordinationszahl im Krystallgitter übereinstimmte. Die aus drei Atomsorten zusammengesetzte (ternäre) Verbindung  $\text{Na}_2\text{CeO}_3$  bildete das eigentlich nur bei binären Verbindungen zu erwartende Ionen-Gitter des NaCl-Typs. In diesem waren Kationenplätze durch  $\text{Na}^+$ -Ionen und  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen, Anionenplätze durch  $\text{O}^{2-}$ -Ionen besetzt. Die Kationen waren offenbar von 6  $\text{O}^{2-}$ -Ionen umgeben. Demnach mußten die Valenzbeziehungen durch die Formulierung  $[\text{Na}_2^+\text{Ce}^{IV}]_3\text{O}_3^{11}$  ausgedrückt werden. Auch dieses Beispiel konnte durch Versuche über Mischkrystallbildung zugespitzt werden:  $\text{Na}_2\text{CeO}_3$  nahm  $\text{NaLaO}_2$  in sein Krystallgitter vom NaCl-Typ auf. Als weiterhin die Bildung von  $\text{Na}_2\text{CeO}_3$  sinngemäß auf  $\text{Na}_2\text{PrO}_3$  übertragen wurde, bildete auch dieses Doppeloxyd ein NaCl-Gitter, gelegentlich jedoch mit einem zu geringen Sauerstoffgehalt. Daraus ließ sich schließen, daß 4- und 3-wertige Pr-Ionen im NaCl-Gitter enthalten seien, demnach eine Mischkrystallbildung der Oxyde eines und desselben Elements in verschiedenen Wertigkeitsstufen möglich sein mußte. Es gelang zunächst, einen Mischkrystall der Zusammensetzung

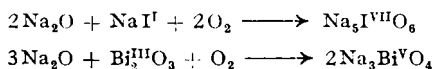


herzustellen, in dem 3 verschiedenwertige Kationen die Kationenplätze im NaCl-Gitter besetzten. Die Valenzbeziehungen oder das Mengenverhältnis der Bausteine waren in diesen Fällen offenbar nicht die wichtigste Voraussetzung für die Bildung einer bestimmten Krystallstruktur.

b) Zur Anwendung der Versuchs-Methode für die Herstellung von Orthosalzen auf weitere Verbindungen.

Die Anlagerung von Natriumoxyd an Säureanhydride oder basenarme Salze ließ sich für präparative Zwecke erweitern oder abwandeln.

- 1) Sie konnte mit der Oxydation durch elementaren Sauerstoff verbunden werden:

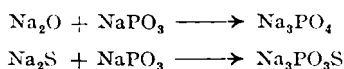


Es entstanden Orthosalze, die beispielsweise Jod und erstmalig Wismut quantitativ in der höchsten Wertigkeitsstufe enthielten. Diese Stoffe hatten analytische Bedeutung.

Die Voraussetzung zur Erreichung bzw. Stabilisierung der hohen Oxydationsstufen war, daß sich genügend Natriumoxyd an die basenarmen Salze oder an die Säureanhydride anlagerte. Letzteres war z. B. bei Natriumbromat nicht möglich, deswegen konnte auf diesem Weg auch keine Verbindung des 7-wertigen Broms hergestellt werden.

Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Sauerstoff und Natriumoxyd auf Oxyd bildete sich in einigen Fällen zuerst Natriumperoxyd. Die Orthosalzbildung bestand dann in der Reaktion von Natriumperoxyd mit basenarmen Salzen oder Säureanhydriden.

- 2) An Stelle von Natriumoxyd konnte Natriumsulfid angewandt werden:

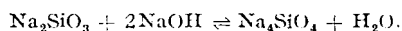


Es entstand Monothioorthophosphat. Sein Hydrat (12 H<sub>2</sub>O) bildete mit dem Hydrat von Orthophosphat (12 H<sub>2</sub>O) keine Mischkristalle.

- 3) Wurde an Stelle von Natriumoxyd Natriummetaphosphat mit Metasilicat umgesetzt, dann entstand Natriumorthophosphat und Siliciumdioxid. Formal hätten bei diesem Umsatz Silicophosphate entstehen können. Dieses System hatte Bedeutung im Hinblick auf Wasserenthärtungsmittel.

### Reaktionen unter besonderen Bedingungen.

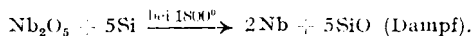
Formal setzten sich die Versuche mit Orthosalzen auch in Gleichgewichtsmessungen bei der Bildung von Natriumorthosilicat und Wasser aus Metasilicat und Natriumhydroxyd fort:



In Wirklichkeit aber nahmen hier Fragestellung und Versuchs-Methode einen anderen Charakter an. Ausdrücklich wurde in dem ersten Satz der entsprechenden Veröffentlichung auf die Fabrikation von Waschmitteln in Form von Natriumsilicaten hingewiesen. Technische Bedürfnisse gaben den Anlaß zu einer „erschöpfenden Beschreibung“ der im System Natrium-silicat-Ätznatron auftretenden Phasen. Unter Bedingungen, die für exakte Wasserdampftensionsmessungen nicht bequem waren, wurden wirkliche Gleichgewichtsdrucke gemessen und thermochemische Berechnungen daran angeschlossen. Der Stolz darüber, daß dies gelang, äußerte sich in den Bemerkungen: „Wir sind sicher, daß es sich um wahre Gleichgewichtswerte handelt“; „Wir möchten hervorheben, daß hier ein Fall einwandfreier Affinitätsmessung für eine Reaktion zwischen Silicaten vorliegt“.

Diese Untersuchungen standen am Beginn einer Arbeitsrichtung, die Zintl einzuschlagen entschlossen war, und die als Studium chemischer Reaktionen unter besonderen Bedingungen bezeichnet werden darf. „Besondere Bedingungen“ heißt hier: Stoffsysteme, die besondere Anforderungen in bezug auf Gefäßmaterialien, Meßeinrichtungen, Druck- oder Temperaturerzeugung stellten. Es lockte Zintl, die dafür notwendigen apparativen Hilfsmittel zu entwickeln. Es konnten jedoch nur noch einige Versuche folgen:

- 1) über die Anlagerung von  $\text{SO}_3$  an Sulfate (Bildung von Natriumtrisulfat  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ).
- 2) über die Bildung von flüchtigem Aluminiummonoxyd (AlO), Siliciummonoxyd (SiO), Bormonoxyd (BO) bei Hochtemperaturreaktionen. Die Frage nach der Existenz dieser Verbindungen hatte sich aus den Arbeiten im Bitterfelder Laboratorium ergeben. Die Anwendung dieser Verbindungen hatte metallurgische Bedeutung. Mit ihrer Hilfe konnten Silicate entsickelt, schwer reduzierbare Metalle reduziert werden:



Die letzten Veröffentlichungen Zintls hatten nicht den Charakter abschließender Mitteilungen. Sie stellten Kurzberichte dar und zeigten noch einmal die Mannigfaltigkeit der von ihm berührten Stoffwelt. Am 25. Juli 1940, wenige Tage bevor er sein Institut für immer verließ, gingen gleichzeitig sieben Mitteilungen bei der Reaktion der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ein!

### Lehre und Forschung.

In Freiburg und Darmstadt entstanden Zintls wissenschaftliche Arbeiten unter Bedingungen, die Lehre und Forschung miteinander verbanden. Darüber, daß Zintls Wirken auch in seiner Eigenschaft als akademischer Lehrer durch gleichzeitige Verpflichtungen in einem großen Werk der chemischen Industrie verstärkt wurde, konnte nie ein Zweifel bestehen. Die Frage, ob es besser sei, Forschungsarbeit ausschließlich unter den Bedingungen des Industrie-Forschungslaboratoriums zu leisten, hat Zintl zuletzt wiederholt gestellt, aber nicht beantwortet.

Zintl war durch seine ausgesprochen didaktische Begabung in die akademische Laufbahn geführt worden. Anfangs behandelte er Einzelfragen des chemischen Unterrichts mit besonderer Liebe. In seinen Vorlesungen kam er mit verhältnismäßig wenigen Versuchen aus, weil er sich hier in erster Linie um klare und exakte Formulierungen von Grundbegriffen bemühte; diese trug er mit besonderer Eindringlichkeit vor. Später in Darmstadt nahm sein Interesse an Einzelfragen des täglichen Unterrichts im Hörsaal und Laboratorium ab. Dagegen erfüllten ihn zwei Fragen von allgemeiner und grundsätzlicher Bedeutung: Im Zusammenhang mit dem Neubau seines Instituts die Frage nach dem Verhältnis der Raumbeanspruchung von Lehre und Forschung, im Zusammenhang mit der Neuordnung des Studienplans für Chemiker in Deutschland (1939) die Frage nach Ziel und Zeitbedarf der chemischen Ausbildung.

Zintl's Leben brach in einem Alter ab, bis zu welchem die in einem tätigen Menschen sich widerstrebenden Kräfte noch nicht zu einem harmonischen Ausgleich hatten kommen können. Klar und unbestritten aber waren immer die Zielsetzung und das Ergebnis seiner Versuche. Hier galten die Worte, die er nach dem Abschluß einer Arbeit gerne für sich und seine Mitarbeiter gebrauchte und auch gelegentlich schrieb: „Wir sind sicher“.

### **G. Jayme: Eduard Zintl als Hochschullehrer in Darmstadt.**

In den vorausgegangenen Schilderungen haben wir Eduard Zintl als Wissenschaftler von seinen Anfängen bis zur vollsten Entfaltung seines Könnens begleitet. Es soll nun meine Aufgabe als Leiter der Abteilung für Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt sein, die Persönlichkeit dieses einmaligen Menschen, gesehen von dem engeren Kreis seiner Darmstädter Kollegen aus, in knappen Zügen zu umreißen.

Im Laufe des Sommers 1933 war infolge der Emeritierung von Professor Dr. L. Wöhler die Leitung der bis dahin als Chemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt bezeichneten Lehr- und Forschungsstätte in neue Hände zu legen. Der alsbald gebildete Berufungsausschuß entschloß sich, Professor Dr. Eduard Zintl, den damals planmäßigen außerordentlichen Professor in Freiburg, der sich kurz zuvor mit einem Vortrag aus seinem Arbeitsgebiet in Darmstadt vorgestellt hatte, an erster Stelle zu nennen. Diese Wahl gründete sich hierbei vornehmlich auf die Eigenschaften Eduard Zintl's als hervorragenden Experimentator, ausgezeichneten Theoretiker und Redner von außergewöhnlicher Vortragskunst. Die nun folgenden Berufungsverhandlungen führten mit überraschender Schnelligkeit zum Ziel. Die am 15. Juli 1933 an ihn ergangene Anfrage des Rektors der Technischen Hochschule beantwortete Zintl sofort; noch im Verlauf derselben Woche begab er sich nach Darmstadt, um sich das Institut näher anzusehen und unterbreitete schon 8 Tage nach Empfang des ersten Schreibens umfassende Vorschläge zur Neuorganisation und zum Ausbau des Instituts. In diesen stellte er die Schaffung besserer Arbeitsmöglichkeiten in den Vordergrund, wies besonders ausdrücklich auf die Frage des zu behebenden Raummangels hin, die Notwendigkeit der Entlüftung der Laboratorien, der Ausstattung mit geeigneter Energie und der Aufstellung seiner Arbeitsrichtung entsprechender Apparaturen. Auch eine Anzahl von fortgeschrittenen Schülern, die er in Freiburg um sich versammelt hatte und von denen er sich nicht trennen wollte, war in den Haushalt der Technischen Hochschule einzubauen; aus all dem sprach der glühende Wunsch, alle Voraussetzungen zur erfolgreichen Fortsetzung seiner Arbeiten in Darmstadt zu schaffen. Demgegenüber blieben seine persönlichen Forderungen in sehr bescheidenem Rahmen.

Ausgehend von diesen klaren, wohlbegründeten Anträgen traten die Verhandlungen bald in ein fortgeschrittenes Stadium ein. Schon am 19. September konnte Eduard Zintl der Technischen Hochschule Darmstadt mitteilen, daß er dem Rufe gern Folge leiste. Am 28. September erfolgte dann seine Berufung zum ordentlichen Professor mit Wirkung vom 1. Oktober 1933, so daß also die gesamten Berufungsverhandlungen innerhalb von 2½ Monaten zum endgültigen Abschluß gelangt waren. Im November 1933