

Der Einfluss homöopolarer Bindungsanteile auf die Struktur anorganischer Salze. II. Halbleiter und legierungsartige Phasen

VON HEINZ KREBS

Chemisches Institut der Universität, Bonn, Deutschland

(Eingegangen am 13. April 1955)

An attempt has been made to characterize more exactly the homopolar component of the binding in inorganic compounds and to relate it to their structural, electric and magnetic properties.

PbS (NaCl structure) is characterized by resonance binding of electrons in the p state from both the sulphur and lead atoms; the resonance reduces the width of the forbidden zone for electrons. Arsenic, antimony and bismuth are isoelectronic with PbS and therefore crystallize in a salt-like structure and are metals. Similarly, resonance binding occurs in black phosphorus and in hexagonal selenium and tellurium, and accounts for the fact that they are semiconductors.

In the Zintl phases with the CsCl structure (e.g. MgTl) the Tl^{2-} ions form a NaCl-like structure with resonance chains in the [100] directions. In the fluoride structure the metal in the Ca sites is characterized by a d^3s -hybrid (e.g. CaF_2 , CeO_2), or by a directionally degenerate sp^3 -hybrid (HgF_2 , ONa_2 , SCu_2 , CBe_2 and $SiMg_2$). Binding in the Zintl phases of the NLi_3 - and $AsNa_3$ -types is also discussed.

The properties of abrasive materials such as TiC, TiN, etc., which have the NaCl structure, are associated with resonance binding between electrons in the p state in the non-metal and the d state in the metal atom.

In layer lattices of the CdI_2 -type valence electrons occur in the non-metallic component in the p state. They take part in binding not only to the metal atoms but also to the other neighbouring non-metallic atoms.

Das Bleisulfid

In einem Salz haben die Elektronenpaare eines Anions die Tendenz, die durch Ionisation freigewordenen Quantenzustände am Kation wieder zu besetzen. Dadurch tritt eine teilweise Neutralisation der Ladungen ein, es entstehen homöopolare Bindungsanteile (Pauling, 1945, S. 72, 1948). Im ersten Teil der Arbeit (Krebs, 1955) wurde gezeigt, wie diese sich selbst in typischen Salzen wie CaF_2 durch ihre Richtungsabhängigkeit bemerkbar machen. Diese homöopolaren Bindungsanteile werden nun an Hand einer Zusammenstellung von experimentellem Material näher charakterisiert, und es wird gezeigt, wie sie das Auftreten von Halbleitereigenschaften und legierungsartigem Charakter bedingen. Eine eingehendere quantenmechanische Diskussion des Zusammenhangs zwischen chemischer Bindung und elektrischen Eigenschaften wurde von Krebs & Schottky (1954) durchgeführt.

Betrachten wir zunächst diamantartig aufgebauten Stoffe, wie (z.B.) Ge, InSb oder ZnS, so ist jedes Atom von vier anderen tetraederförmig umgeben (vgl. Teil I, Fig. 4). Die Verknüpfung erfolgt durch homöopolare Bindung, durch quantenmechanische Austauschkräfte, die eine Paarbildung der Elektronen zur Folge hat. Die beiden Elektronen, die eine Bindung eingehen, befinden sich im Quantenzustand eines sp^3 -Hybrids. Voraussetzung für die Entstehung der quanten-

mechanischen Austauschkräfte ist eine genügende Überlappung der sp^3 -Hybrideigenfunktionen der an der Bindung beteiligten Elektronen. Wesentlich ist nun für den genannten Fall, dass eine sp^3 -Eigenfunktion fast ausschliesslich nach einer Seite eines Atoms ausgerichtet ist, und zwar in Richtung des Bindungspartners (vgl. Coulson, 1952; Pauling, 1945, S. 82). In anderen Raumrichtungen sind die Werte der Eigenfunktion wesentlich geringer. Das bindende Elektronenpaar ist also ziemlich auf den Raum zwischen den beiden Atomen lokalisiert und tritt nur in geringe Wechselwirkung mit benachbart liegenden Elektronenpaaren. Da die chemische Bindung in diamantartigen Stoffen damit relativ gut umschrieben ist, gelang auch eine Formulierung des Leitungsmechanismus in den reinen Phasen. Von einem Bindungspaar dissoziiert ein Elektron ab unter Bildung eines freien Elektrons im Leitfähigkeitsband und einer Elektronendefektstelle.

Die oft überraschend niedrige Energie, die zur Bildung eines freien Elektrons und einer Elektronendefektstelle erforderlich ist und bei vielen steinsalzähnlich kristallisierenden Substanzen beobachtet wird, konnte bisher noch nicht gedeutet werden. Diese Energie, die der Breite der für Elektronen verbotenen Zone entspricht, ist wesentlich für das elektrische Verhalten kristallisierter Substanzen. Ist sie gross, so ist der Stoff ein Isolator, da keine Elektronen und Defektstellen gebildet werden, die den Stromtransport

übernehmen können. Erreicht sie nur eine Grösse von 1–2 e.V., so beobachtet man Halbleitereigenschaften, und bei Metallen wird für die Ionisation keine Energie mehr benötigt.

Die für das Folgende massgebenden Gesichtspunkte lassen sich am Bleisulfid, welches im Steinsalztyp kristallisiert, am leichtesten entwickeln. Am Pb^{2+} sind nach der Ionisation die drei $6p$ -Quantenzustände frei. Am S^{2-} befindet sich ein Elektronenpaar im $3s$ -Zustand und drei in den $3p$ -Quantenzuständen. Die drei p -Eigenfunktionen sind nach den Achsen eines cartesischen Systems orientiert und besitzen im Gegensatz zu den Eigenfunktionen eines sp^3 -Hybrids grosse Werte in zwei einander entgegengesetzten Richtungen, also sowohl nach der positiven wie nach der negativen Seite einer jeden Achse (Fig. 1). So weisen sie zu den sechs Pb^{2+} , die jedes S^{2-} oktaedertförmig umgeben. Ebenso weisen die drei bei der Ionisation frei gewordenen $6p$ -Eigenfunktionen am Pb^{2+} zu sechs benachbart liegenden S^{2-} . Die p -Eigenfunktionen am Schwefel und am Bleiatom können also gut überlappen. Es entstehen homöopolare Bindungsanteile, wodurch Elektronen vom S^{2-} zum Pb^{2+} zurückwandern und dessen Ladung teilweise neutralisieren.

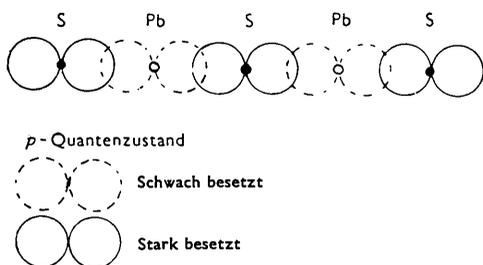
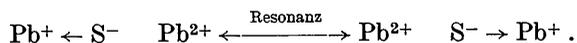


Fig. 1. Symbolische Darstellung der Überlappung der p -Eigenfunktionen auf einer $[100]$ -Gittergeraden des PbS .

Die p -Elektronen halten sich vorwiegend beim Schwefel als dem wesentlich stärker elektronegativen Element und dem Atom mit der grösseren Zahl von p -Elektronen im neutralen Zustand auf, während die p -Zustände am Blei schwächer besetzt sind. Da jedes p -Elektronenpaar am S^{2-} zu zwei Pb^{2+} -Ionen hinweist, so werden homöopolare Bindungen nach zwei Richtungen betätigt. Man kann dies in der chemischen Formelsprache durch eine Resonanz zum Ausdruck bringen; die Bindung erfolgt in der einen Resonanzform zum linken Pb^{2+} hin, in der zweiten Form zum rechtsstehenden.



Wir sprechen daher im Folgenden von einer Resonanzbindung.

Die homöopolaren Bindungsanteile sind nun aus den nachfolgend ausgeführten Gründen wesentlich stärker als bei einem Erdalkalisulfid, z.B. dem SrS , dessen Kation die gleiche Grösse besitzt wie das Pb^{2+} .

1. Das Sr hat als recht unedles Element eine wesentlich kleinere Ionisierungsenergie (17 e.V.) als das Blei (23 e.V.). Das Sr^{2+} entwickelt also eine geringere Tendenz als das Pb^{2+} , die Elektronenpaare vom S^{2-} zurückzuholen, d.h. homöopolare Bindungen einzugehen.

2. Das neutrale Strontiumatom besitzt in seiner äusseren Schale zwei s -Elektronen, die bei der Ionisation abgegeben werden. Man wird daher annehmen können, dass bei der teilweisen Rückkehr der Elektronen dieser Quantenzustand in erster Linie wieder aufgefüllt wird. Austauschkräfte zwischen p -Zuständen am Schwefel und angeregten d -Zuständen am Strontium sollen hier, der Einfachheit halber, ausser Betracht bleiben. Die homöopolaren Bindungsanteile kommen also wesentlich zustande durch Austauschwirkung zwischen Elektronen in p -Zuständen am Schwefelatom und s -Zuständen am Metallatom. Die Stärke der Austauschwirkung ist nun abhängig von dem Grade der Überlappung der an der Bindung beteiligten Eigenfunktionen, der s - und p -Funktionen. Wegen der Kugelsymmetrie einer s -Eigenfunktion überlappt diese aber schlecht mit einer vom p -Typ. Am Bleiatom hingegen sind bei der Ionisation p -Quantenzustände frei geworden. Diese überlappen gut mit den p -Zuständen am Schwefel.

3. Das Sr^{2+} besitzt nur einen freien s -Zustand, das Pb^{2+} aber drei freie p -Zustände. Von sechs Schwefelionen, die jedes Metallion umgeben, kann nach dem Pauliprinzip im ersteren Falle in jeder Resonanzform nur eins eine homöopolare Bindung eingehen. Im letzteren können drei Schwefelionen, d.h. die Hälfte der vorhandenen, in jeder mesomeren Grenzform homöopolar gebunden sein.

Es ist daher nicht verwunderlich, dass sich PbS und SrS in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften stark unterscheiden, z.B. ist PbS selbst in verdünnten Säuren schwer löslich, während SrS sich in Wasser gut löst. Die relativ starken homöopolaren Bindungsanteile bedingen im PbS einen relativ kurzen Abstand zwischen Blei- und Schwefelatomen. Er beträgt 2,97 Å, während sich aus den Goldschmidt'schen Ionenradien der um 3% grössere Wert von 3,06 Å errechnet. Ausserdem ist die experimentell gefundene Gitterenergie 4% grösser als die berechnete (732 statt 705 kcal./Mol.). Beim $PbSe$ beträgt dieser Unterschied sogar 6% (727 und 684 kcal./Mol.) (Sherman, 1932).

Das hier vorgeschlagene Modell für die chemische Bindung im PbS ermöglicht auch eine Deutung der Halbleitereigenschaften dieser Substanz. Die Resonanzbindung zwischen Elektronen in p -Zuständen erniedrigt aus den nachfolgend geschilderten Gründen die Energie zur Bildung eines freien Elektrons im Leitfähigkeitsband unter Zurücklassung einer positiv geladenen Stelle, eines Defektelektrons, ganz erheblich.

An einem S^{2-} spalte sich ein Elektron ab. Die

benachbarten Pb^{2+} -Ionen erhalten dann vom zurückbleibenden S^{-} -Ion durch die homöopolare Bindung weniger Elektronen als vor der Ionisation. Die weiter aussen benachbarten S^{2-} -Ionen können daher in verstärktem Masse ihre Valenzelektronenpaare den betrachteten Pb^{2+} -Ionen zur Verfügung stellen. Wegen der zweiseitigen Ausbildung der p -Eigenfunktionen gelangen diese dann bis zum S^{-} -Ion und ersetzen in einem gewissen Ausmasse seine durch die Abspaltung eines Elektrons verlorene negative Ladung. Der Verlust verteilt sich somit auf einen ganzen Bereich von Atomen, und bleibt nicht lokalisiert auf ein Atom oder Atompaar.

Die Verschmierung der Störung (Ionisation) ist hier daran geknüpft, dass p -Eigenfunktionen nach zwei Seiten eines Atoms sich erstrecken und daher nach zwei Seiten Resonanzbindungen eingehen können. In Gittern vom Diamanttyp kann eine solche Verschmierung nicht eintreten, da jedes Bindungselektronenpaar weitgehend auf den Raum zwischen den an der Bindung beteiligten Atomen beschränkt ist. Ein Nachrücken von Elektronen kann nur in ganz geringem Ausmasse stattfinden.

Die gleichen Unterschiede beobachtet man zwischen den aliphatischen Kohlenstoffverbindungen und solchen, die konjugierte Doppelbindungssysteme enthalten. In den letzteren können π -Elektronen nach mehreren Richtungen Bindungen eingehen, für sie ist die Erscheinung der Resonanz bzw. Mesomerie ganz charakteristisch. Führen wir in einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff einen Substituenten ein, z.B. eine Aminogruppe, so ändert sich lediglich die Reaktionsfähigkeit der dieser Aminogruppe unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatome in einem geringen Ausmass. In einem konjugierten System wird aber die Reaktionsfähigkeit aller an dem Resonanzsystem beteiligten Atome stark verändert (vgl. z.B. Benzol und Anilin). Die Störung (Einführung eines Substituenten) verschmirt sich hier wie beim PbS (Ionisierung) über einen ganzen Bereich von Atomen.

Dies hat zur Folge, dass eine Störung leichter eingeführt werden kann. Gesättigte aliphatische Verbindungen sind farblos, solche mit konjugierten Doppelbindungen, die Resonanzsysteme enthalten, gefärbt. So sind wir nicht verwundert, dass PbS schwarz ist und eine Energie von 0,4 e.V. (Scanlon, 1953) genügt, eine Ionisierung anzuregen und damit eine elektrische Leitfähigkeit zu ermöglichen. Eine auf heteropolarer Grundlage durchgeführte Rechnung führt auch unter Berücksichtigung der elektronischen Polarisierbarkeit der Ionen nach Fajans & Joos (1923) zu wesentlich höheren Werten (Schottky, unveröffentlicht). SrS dagegen ist farblos, da sein Resonanzsystem nur schwach ausgeprägt ist.

Analoges gilt für die dem PbS homologen Verbindungen. Dass GeP, SnAs und SnSb ebenfalls noch in einem Steinsalzgitter kristallisieren, kann durch eine unvollständige Besetzung der p -Zustände erklärt werden.

Die Elemente Arsen, Antimon und Wismut

Die Resonanzbindung zwischen Elektronen in p -Zuständen kann in Kristallgittern immer dann auftreten, wenn auf einer Gittergeraden mit ungefähr äquidistanter Atombesetzung jeder p -Quantenzustand im Mittel einmal besetzt ist. Diese Bedingung erfüllen neben dem PbS auch die Elemente Arsen, Antimon und Wismut. Die Annahme der Existenz von Resonanzbindungen kann das kristalchemische und elektrische Verhalten dieser Substanzen gut erklären.

Die Elektronenkonfiguration der freien Atome ist s^2p^3 . Entsprechend sind sie dreiwertig und dreibindig. Dies führt im Kristallgitter zu einer netzartigen Verknüpfung der Elemente. Der geometrische Aufbau der Netze ist wie im Graphit, nur sind die Sechseringe gewellt. Dass im wesentlichen Elektronen in p -Zuständen die Bindung bewerkstelligen, erkennt man an der Grösse des Bindungswinkels, der vom As (97°) über Sb (96°) sich beim Bi (94°) schon stark dem erwarteten Wert von 90° nähert. Die Übereinanderlagerung der Netze ist nun derart, dass merkwürdigerweise eine verzerrte Steinsalzstruktur entsteht. Jedes Atom ist von drei anderen der eigenen Schicht und in nur wenig grösserem Abstand von drei weiteren der benachbarten Doppelschicht verzerrt oktaederförmig umgeben (Fig. 2). Die Packung der Doppelnetze ist

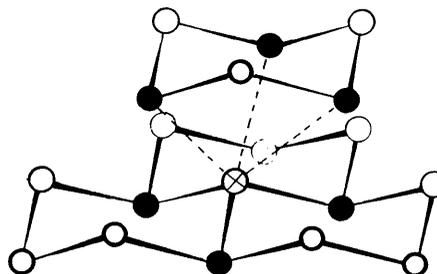


Fig. 2. Gitter des As, Sb und Bi. Der ein Atom \otimes umgebende Oktaeder ist hervorgehoben.

viel dichter, als man bei schwachen van der Waals'schen Kräften zwischen den Schichten erwarten kann. Die kürzesten Abstände innerhalb (r_1) und zwischen den Schichten (r_2) gibt Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1. *Kürzeste Abstände*

Kürzeste Abstände innerhalb der Doppelnetze (r_1) und zwischen: ihnen (1) im rhomboedrischen As, Sb, und Bi (r_2), (2) im amorphen β - und γ -As sowie im explosiven Sb (r_2')

	r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_2/r_1	r_2' (Å)	
As	2,51	3,15	1,25	β 3,62	γ 3,75
Sb	2,87	3,37	1,17	3,75	
Bi	3,10	3,47	1,12		

Man muss daher schliessen, dass zwischen den Schichten stärkere Kräfte wirksam sind. Ihre Natur wird sofort einleuchtend, wenn man die Analogie zum PbS betrachtet. Der in Fig. 1 gezeichneten Gitter-

geraden [100] des PbS entsprechen Geraden schräg zu den Doppelnetzen, auf denen die Atome As, Sb bzw. Bi liegen, und nach denen die Achsen der p -Eigenfunktionen der Valenzelektronen ausgerichtet sind (Fig. 3). Diese können nun nach zwei Seiten hin

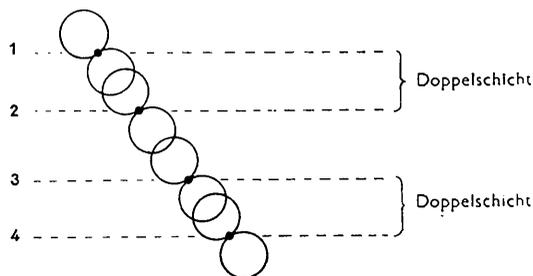


Fig. 3. Anordnung der p -Elektronen des Wismuts in Richtung einer Oktaeder-Achse.

überlappen mit den entsprechenden Funktionen des Nachbaratoms der eigenen und der benachbarten Doppelschicht. In dem Ausmass, in welchem die Bindung zwischen Atomen der gleichen Doppelschicht gelöst wird, kann Bindung zwischen nächsten Nachbarn verschiedener Doppelschichten eintreten. Es besteht eine hier nicht gleichberechtigte Resonanz zwischen den beiden Bindungsformen.

An der Zunahme der relativen Packungsdichte beim Übergang zu schweren Atomen und an der Abnahme des Bindungswinkels erkennt man, dass die Resonanz immer stärker in Erscheinung tritt, je höher die Ordnungszahl des Elementes ist. Dies kann verschiedene Ursachen haben:

Zunächst einmal beobachtet man in homologen Reihen sehr häufig eine Abnahme des Bindungswinkels mit schwerer werdendem Atom (z. B. $N(CH_3)_3$ 108° ; $P(CH_3)_3$ 100° ; $As(CH_3)_3$ 96°). Die Bindungseigenfunktionen am Zentralatom besitzen anscheinend um so mehr p -Charakter, je schwerer dasselbe ist.

Man wird wohl annehmen können, dass an der Resonanz auch andere als p -Zustände beteiligt sind. Als erstes wären zu nennen solche mit ionogenem Anteil. Je schwerer ein Atom ist, um so geringer ist in einer homologen Reihe seine Ionisierungsenergie und um so näher rücken angeregte Zustände an den Grundterm heran.

Ferner sind die d -Niveaus der Valenzschale nicht besetzt. Die Symmetrie der Zustände d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} passt in ein Kochsalzgitter gut hinein. Die p -Elektronen können daher mit Hilfe dieser freien d -Zustände semipolare π -Bindungen (Orgel & Sutton, 1954) zu Nachbaratomen eingehen, wodurch die Zahl der Resonanzmöglichkeiten vergrößert wird. Auch die d -Terme rücken näher an den Grundzustand heran, je schwerer das Atom wird, die Resonanz bildet sich immer besser aus. Der Vollständigkeit halber muss darauf hingewiesen werden, dass die p -Elektronen unter sich ausser Bindungen vom σ -Typ auch solche vom π -Typ eingehen können.

Welches Ausmass diese Bindungen annehmen, kann schlecht abgeschätzt werden. Vielleicht ist ihre Anwesenheit für das Zustandekommen der Resonanz sogar wesentlich. Weiter unten wird noch auf Stoffe wie TiC, TiN und TiO eingegangen werden, für die Resonanzen zwischen Elektronen in p - und d -Zuständen charakteristisch sind. Jedenfalls wird der experimentelle Befund verständlich, dass mit schwerer werdenden Atom die Resonanzbindung immer stärker in Erscheinung tritt.

Die Verwandtschaft der Bindungsverhältnisse im As und PbS-Typ lässt sich durch eine Mischkristallbildung nachweisen. Arsen nimmt erhebliche Mengen GeTe auf und Antimon sowohl GeTe wie SnTe. Dies wäre nicht möglich, wenn GeTe z. B. ionogen aufgebaut wäre, da der Goldschmidt'sche Radius des $Ge^{2+} \sim 0,9 \text{ \AA}$ und der des $Te^{2-} 2,11 \text{ \AA}$ beträgt (Krebs & Lippert, unveröffentlicht).

Eine Resonanzbindung ist, wenn man von den sogenannten Elektronenmangelverbindungen und Doppelbindungssystemen absieht, an ein Kristallgitter gebunden. Dies hängt damit zusammen, dass nach dem Pauliprinzip in dem Ausmass, in welchem Bindung zwischen dem Atompaar 2,3 eintritt, die zwischen 1 und 2 bzw. 3 und 4 bestehenden Bindungen gelöst werden müssen (vgl. Fig. 3). Sind nun keine passenden Nachbarn vorhanden, die die an den Atomen 1 und 4 freiwerdenden Valenzen absättigen können, so erfordert der ganze Vorgang eine zu hohe Energie um mit merklichem Gewicht in Erscheinung treten zu können.

Lässt man die Arsenetze bei tiefer Temperatur durch Kondensation von Arsendampf entstehen, so lagern sich zunächst zwei Doppelschichten übereinander. Ein Resonanzsystem kann noch nicht entstehen, die Packung ist eine van der Waals'sche. Es legen sich daher die unteren Atome der oberen Doppelschicht in die Lücken, die von den oberen Atomen der unteren Doppelschicht gebildet werden. Es gibt dann, wie man sich leicht überlegen kann, drei Möglichkeiten der Übereinanderlagerung der beiden Netze, von denen nur eine derjenigen im Kristall entspricht. Bei Übereinanderlagerung weiterer Netze bleiben alle drei Packungsarten gleichwahrscheinlich, da sich primär kein Resonanzsystem über eine Reihe von Atomen ausbilden kann. Die steinsalzähnliche Anordnung der Atome geht verloren; es entsteht auf diese Weise das amorphe β - und γ -Arsen, mit einem Schichtabstand, der gegenüber dem im Kristall wesentlich aufgeweitet ist. Durch kathodische Reduktion von $SbCl_3$ -Lösungen entsteht das explosive Antimon mit einer ähnlichen Struktur (vgl. Tabelle 1 und Krebs & Schultze-Gebhardt, 1954).

Der schwarze Phosphor

Das Gitter des schwarzen Phosphors ist in Fig. 4 wiedergegeben (Hultgren, Gingrich & Warren, 1935). Die Atome ordnen sich in Doppelnetzen kettenartig an. Die jeweils dritte Valenz bewerkstelligt die Ver-

knüpfung zwischen Atomen der oberen und unteren Kette. Auffallend ist, dass der Valenzwinkel innerhalb

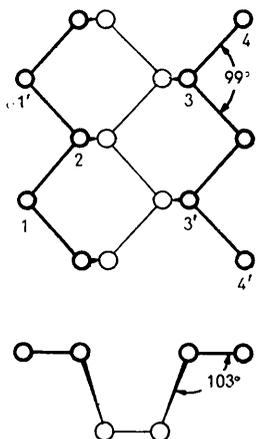


Fig. 4. Projektion einer Doppelschicht im Gitter des schwarzen Phosphors. Oben: senkrecht zur Schicht; unten: parallel zur Kettenrichtung.

einer Kette nur 99° beträgt, und dass ferner der Abstand zwischen nächst benachbarten Atomen zweier in gleicher Höhe liegenden Ketten mit $3,41 \text{ \AA}$ (Fig. 4, Atome 2 und 3) auffallend kleiner ist, als dem von der Waals'schen Abstand ($3,68$ und $3,87 \text{ \AA}$) zwischen nächst benachbarten Atomen verschiedener Doppelschichten entspricht. Die geometrischen Voraussetzungen sind daher erfüllt für eine Resonanzbindung zwischen Elektronen in p -Zuständen, deren Eigenfunktionen sich parallel zu zwei sich kreuzenden Geraden erstrecken, die innerhalb der Doppelnetze liegen und schräg zur Kettenrichtung stehen (in Fig. 4: Atomfolge 1 2 3 4 bzw. 1' 2' 3' 4'). Im Gegensatz zum PbS und Arsen, Antimon und Wismut bleibt die Resonanzbindung hier auf eine Ebene und auf nur zwei p -Elektronen pro Atom beschränkt. Die Resonanzbindung erklärt die schwarze Farbe und das hohe elektrische Leitvermögen.

Setzt man den schwarzen Phosphor hohem Druck aus, so fällt der elektrische Widerstand stark ab. Bei 20000 atm ist er etwa 150-mal kleiner als bei Atmosphärendruck. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes, der zunächst negativ ist, wechselt bei 10000 atm das Vorzeichen und erreicht bei 20000 atm etwa $\frac{1}{3}$ ($+0,0025$) des bei Metallen üblichen Wertes ($+0,0033$) (Bridgman, 1935; Keyes, 1953). Diese Beobachtungen sind durch die Resonanzbindungen leicht zu deuten. Der Abstand zwischen den Atomen 2 und 3 ($3,41 \text{ \AA}$) nimmt mit wachsendem Druck natürlich ab, beide mesomeren Grenzformen werden immer gleichwertiger, was schliesslich, wie im Graphit (Dutta, 1953), zu einer metallischen Leitfähigkeit führt.

Darüber hinaus kann man verstehen, weshalb der schwarze Phosphor so ohne weiteres sich nicht bildet, obwohl er bei tiefen Temperaturen (bis 550° C.) die thermodynamisch stabilste Modifikation darstellt. Da

die Resonanzbindungen im allgemeinen nur in einem fertigen Kristallgitter existieren können, so ordnen sich die Phosphoratome bei der Umwandlung der weissen Modifikation in eine hochpolymere Form zunächst so an, dass die Entfernung zwischen nicht direkt miteinander verbundenen Atomen einem von der Waals'schen Abstand entspricht. Schwarzer Phosphor kann daher nicht entstehen. Durch Anwendung eines sehr hohen Druckes von 12000 atm und mehr kann man aber die Atome bei der Umwandlung so stark zusammenpressen, dass die Doppelnetze des schwarzen Phosphors und damit die Resonanzen sich bilden können (Bridgman, 1914).

Es ist jedoch möglich, auf katalytischem Wege schwarzen Phosphor aus weissem zu gewinnen (Krebs, Weitz & Worms, 1954). Dazu ist nur notwendig, dass man die Entstehung einer Resonanzbindung ermöglicht, wenn nur zwei Ketten richtig zueinander gelagert sind. Die nach aussen weisenden Ausbuchtungen der p -Eigenfunktionen müssen an ein anderes Resonanzsystem angeschlossen werden. Dies kann an einer Metalloberfläche geschehen. Daher katalysiert das metallische Quecksilber die Umwandlung des weissen Phosphors in schwarzen. Man kann die Wechselwirkung zwischen dem Resonanzsystem des Phosphors und dem des metallischen Quecksilbers dadurch nachweisen, dass das Quecksilber den schwarzen Phosphor bei der katalytischen Darstellung häufig so gut benetzt, wie ein Kupferblech, welches amalgamiert wird. Das Quecksilber hat gegenüber anderen Metallen folgende Vorzüge: (1) es ist flüssig, (2) die Oberfläche ist nicht mit einer Oxydhaut oder Ähnlichem bedeckt, (3) das Quecksilber bildet kein stabiles Phosphid, es setzt sich nicht mit dem Phosphor um.

Mit Hilfe von flüssigem Quecksilber als Katalysator kann man amorphes β und γ Arsen in eine neue, rhombische Modifikation des Arsens umwandeln, die isotyp zum schwarzen Phosphor ist. Der Abstand zwischen den Atomen 2 und 3 (vgl. Fig. 4) bleibt beim Übergang vom Phosphor zum Arsen fast unverändert. Dies ist wieder ein Zeichen dafür, dass die Resonanzbindung mit schwerer werdenden Atom stärker wird (Krebs & Holz, unveröffentlicht).

Die Elemente Selen, Tellur und Polonium

Die Gitter der hexagonal kristallisierten Modifikationen des Selen und des Tellurs bauen sich aus spiralartig ausgebildeten Atomketten, die einander parallel liegen, auf (Fig. 5). Die Anordnung ist merkwürdigerweise wieder derart, dass eine verzerrte Steinsalzstruktur entsteht, worauf in den Lehrbüchern der Kristallchemie häufig hingewiesen wird.

Es kann sich wieder ein Resonanzsystem zwischen Elektronen in p -Zuständen ausbilden. Die Geraden, nach denen die Achsen der p -Eigenfunktionen ausgerichtet sind, liegen schräg zu den Ketten. An jedem Selenatom befinden sich zwei einsame Elektronen und ein p -Elektronenpaar. So alternieren immer zwei

p-Elektronen, die zwei Atome einer Kette miteinander verknüpfen, mit einem *p*-Elektronenpaar an einem weiteren Selenatom. Der normalen Bindung überlagert sich mesomer eine solche, bei der die rückwärtigen Äste der *p*-Eigenfunktionen Bindungen eingehen.

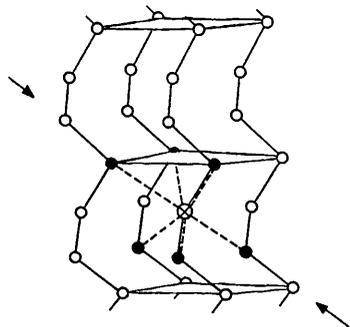
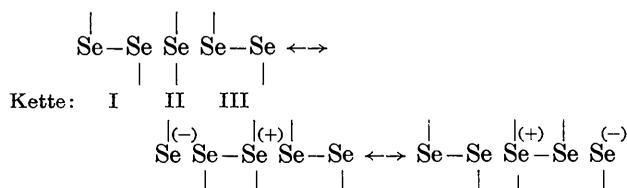


Fig. 5. Selengitter hexagonal, $a = 4,36$, $c = 4,95$ Å. Die Selenketten sind durch stark ausgezogene Kurvenzüge dargestellt. Das ein Atom (große Kugel) umgebende Oktaeder ist durch kleine Kugeln und gestrichelte Linien wiedergegeben. $\rightarrow \leftarrow$ soll die Richtung einer Resonanzkette angeben.

In der chemischen Symbolik hätte man das folgendermassen zu schreiben:



In der Resonanzkette kommen auf drei *p*-Quantenzustände an drei benachbarten Atomen vier Elektronen. Dies steht in Analogie zum Bindungszustand im He_2^+ -Ion, in welchem die beiden *s*-Quantenzustände insgesamt 3 Valenzelektronen enthalten (Pauling & Wilson, 1935).

Mit diesem Bilde kann erklärt werden: (1) die Anordnung der Selen- und Tellur-Atome auf spiralartigen Ketten; (2) die relativ dichte Packung der Selen- und Tellur-Ketten (de Boer, 1943; von Hippel, 1948); (3) die schwarze Farbe und die Halbleiternatur der beiden Elemente in ihren hexagonal kristallisierten Modifikationen; (4) die Abnahme des elektrischen Widerstandes und die Verkleinerung des negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit des Tellurs mit wachsendem Druck (Bridgman, 1935).

Auch in der Reihe Selen, Tellur und Polonium prägt sich das Resonanzsystem immer stärker aus, je schwerer das Atom wird. Die Packung der Ketten ist beim Tellur relativ dichter als beim Selen, die Annäherung an die Steinsalzstruktur besser (Tabelle 2). In der Tieftemperaturmodifikation des Poloniums (α Po) ist die Kettenstruktur verschwunden, die Lagerung der Atome ist exakt steinsalzzähnlich. Die Natrium- und Chlorgitterplätze des Steinsalzgitters

Tabelle 2. Abstände

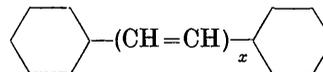
Abstände innerhalb (r_1) und zwischen den Ketten (r_2) sowie Valenzwinkel φ im hexagonalen Selen und Tellur und im kubischen Polonium

	r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_2/r_1	φ (°)
Se	2,30	3,48	1,51	105
Te	2,86	3,46	1,22	102
α Po	3,34	3,34	1,0	90

werden beide von Poloniumatomen eingenommen (von Hippel, 1948; Maxwell, 1949). Die Beteiligung ionogener Strukturen ist (vgl. Se) also sehr stark. Polonium ist ein metallischer Leiter (Beamer & Maxwell, 1949).

Wie beim rhomboedrigen Arsen, Antimon und Wismut ist die Beteiligung von *d*-Zuständen in gleicher Weise wahrscheinlich. Eine eingehende Diskussion erübrigt sich.

Es ist eine Erfahrungstatsache der organischen Chemie, dass ein Resonanzsystem immer stärker wird, je länger eine konjugierte Kette ist. Parallel geht eine Verschiebung der Lichtabsorption ins langwellige Gebiet, die bei den von Kuhn erstmals dargestellten Diphenylpolylenen



besonders gut untersucht ist ($x = 1$ farblos, $x = 5$ orange, $x = 11$ violett-schwarz). Ähnlich verhalten sich die Aromaten (Benzol farblos, Coronen gelb, Graphit schwarz). So sind wir nicht verwundert, dass in der Reihe Se, Te, Po mit wachsender Ausbildung des Resonanzsystems die Breite der verbotenen Zone, d.h. die Energie zur Bildung freier Elektronen, mehr und mehr abnimmt. So ist hexagonales Selen ein Halbleiter mit grosser Breite der verbotenen Zone (1,1 e.V.), im hexagonalen Tellur beträgt diese Energie nur noch 0,35 e.V. und Polonium ist ein metallischer Leiter.

Die Zintl-Phasen

(a) MgTl-Typ (Cäsiumchlorid-Gitter)

Auch die Zintl-Phasen (Zintl, 1939; vgl. auch Laves, 1941) vom Typ des MgTl lassen sich in ihrem Aufbau durch eine Resonanz zwischen Elektronen in *p*-Zuständen gut verstehen.

Im NaTl bilden die Tl⁻-Ionen für sich gesehen ein Diamantgitter. Dies erklärt man seit langem dadurch (Zintl & Woltersdorf, 1935), dass diese Ionen vier Valenzelektronen in sp^3 -Hybridzuständen besitzen, die fähig sind zu vier tetraederförmigen Bindungen, sodass ein negativ geladenes Gerüst mit Diamantstruktur gebildet wird. Seine Neutralisation erfolgt durch Na⁺-Ionen, die sich in Hohlräumen des Gitters befinden.

In ganz entsprechender Weise besitzen die Tl²⁻-Ionen des MgTl fünf Valenzelektronen der Konfiguration s^2p^3 , die die gleiche ist wie die der Elemente Arsen, Antimon und Wismut. Es können sich also die

gleichen Resonanzmechanismen ausbilden, wie sie bei diesen Gittern schon erörtert wurden. Im MgTl bilden die Tl^{2-} -Ionen für sich gesehen ein primitiv kubisches Gitter, also ein Steinsalzgitter, in welchem die Plätze für die Anionen und Kationen durch das gleiche Atom (Tl) eingenommen werden. Die Neutralisation dieses negativ geladenen Gerüsts erfolgt dann durch die Mg^{2+} -Ionen, die sich in der Raummitte der primitiv kubischen Zelle befinden. Dieses Bild ist noch insofern zu modifizieren, dass die p -Elektronen des Tl^{2-} gleichzeitig auch freie Quantenzustände am anderen Metallatom mit besetzen, um dessen hohe Ladung teilweise zu neutralisieren. Im Falle des CaTl werden dazu die drei $3d$ -Zustände d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} am Ca dienen können, deren Geometrie in das Gitter gut hineinpasst.

Die Stärke der Bindung des Resonanzsystems zeigt sich in der Kürze der Atomabstände. Zintl & Brauer (1933) beobachteten eine Kontraktion des Abstandes zwischen verschiedenen Atomen, der bis zu 7% des aus den Atomradien berechneten betragen kann. Ferner gaben sie an, dass alle von ihnen gefundenen Vertreter dieser Zintl-Phase, z.B. CaTl, spröde sind mit Ausnahme des MgTl selbst, das sich durch eine geringe Kontraktion des Atomabstandes Mg-Tl von nur 2% auszeichnet. Auch die von Ferro (1954) beschriebenen Zintl-Phasen SrCd, BaCd, SrHg und BaHg sind spröde, wie man das erwarten kann, wenn der Zusammenhalt der Atome durch gerichtete homöopolare Bindungskräfte gewährleistet ist. Ganz analog sind auch die rhomboedrischen Modifikationen des Arsen, Antimon und Wismut ausgesprochen spröde, eine auffallende Eigenschaft, die zu der Bezeichnung 'Sprödmetalle' geführt hat. Die Ausnahmestellung des MgTl hängt wohl damit zusammen, dass eine weitgehende Neutralisation der Mg^{2+} -Ionen durch Rückkehr von Valenzelektronen schwieriger möglich ist, da die Energiedifferenz zwischen dem $3s$ (Grundzustand) und dem $3d$ Term gross ist. Beim CaTl ist die entsprechende Differenz zwischen $4s$ und $3d$ gering. Man wird daher annehmen können, dass beim MgTl selbst noch andere, bisher unbekannte Bindungstypen wesentlich mitbeteiligt sind.

Bei den Zintl-Phasen vom Typ des NaTl stehen häufig nicht genügend Valenzelektronen zur Verfügung um alle sp^3 -Hybrideigenfunktionen voll zu besetzen (z.B. LiZn, LiCd). Wie das Beispiel des H_2^+ -Ions zeigt, ist für das Zustandekommen einer homöopolaren Bindung die Anwesenheit eines ganzen Elektronenpaares nicht unbedingt erforderlich. Auch bei den Zintl-Phasen mit CsCl-Struktur stehen häufig nicht genügend Valenzelektronen zur Verfügung um alle p -Quantenzustände voll zu besetzen. Das Resonanzsystem braucht dadurch nicht zerstört zu werden. Geht man aber vom MgTl zum LiBi oder NaBi über, so besitzt das Bi⁻ die Elektronenkonfiguration s^2p^4 ; es ist ein p -Elektron zu viel vorhanden. Da nur zwei ungepaarte Valenzelektronen zur Verfügung stehen, so erstrecken sich die Resonanzbindungen lediglich auf zwei zueinander senkrechte Richtungen ([100] und

[010]). Das LiBi und das NaBi bilden ein tetragonal verzerrtes MgTl-Gitter (Zintl & Brauer, 1935a, b; Zintl & Düllenkopf, 1932). Die Eigenfunktion des p -Elektronenpaares ist parallel der kristallographischen c -Achse ausgerichtet. In dieser Richtung ist eine Resonanz nicht möglich, die c -Achse ist wesentlich grösser als die beiden a -Achsen:

LiBi	$a = 3,36 \text{ \AA}$	$c = 4,25 \text{ \AA}$
NaBi	$a = 3,46 \text{ \AA}$	$c = 4,80 \text{ \AA}$
	$\Delta = 0,10 \text{ \AA}$	$\Delta = 0,55 \text{ \AA}$

Die Aufweitung der a -Achse beim Übergang vom LiBi zum NaBi ist diesem Bilde entsprechend gering (3%).

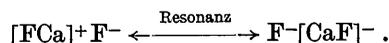
(b) Mg_2Pb -Typ (Antiflusspatgitter)

Zur Deutung dieser Zintl-Phasen (Zintl & Kaiser, 1933) ist es notwendig, zunächst einige allgemeine Bemerkungen über das Flusspatgitter vorauszuschicken.

In diesem Gitter (vgl. Krebs, 1955, Fig. 1) ist jedes Fluoratom tetraederförmig von vier Calciumatomen, und diese wiederum kubisch von acht Fluoratom umgeben. Die Calciumatome bilden mit der einen Hälfte der Fluoratome ein diamantartiges Gitter. Man kann auch die andere Hälfte der Fluoratome herausgreifen und sie mit den Calciumatomen zu einem Diamant- bzw. Zinkblendegitter zusammenfassen. Da sich, wie von uns schon ausgeführt wurde (Krebs, 1955), in Gittern vom Flusspattyp homöopolare Bindungsanteile durch eine gewisse Gerüstnatur nachweisen lassen, entsteht das Problem, die Natur dieser Kräfte quantenmechanisch zu formulieren.

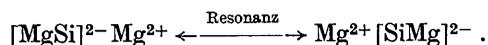
Wenn die vier in sp^3 -Hybridzuständen befindlichen Elektronenpaare der Fluorionen anteilig werden an unbesetzten Quantenzuständen des Calciumions, so müssen die Eigenfunktionen der letzteren zu den Fluorionen hin ausgerichtet sein. Schon beim Calciumatom und noch mehr bei den Elementen der 3. bis 5. Nebengruppe ist der Energieunterschied zwischen dem s - und dem d -Term nur gering. Man wird daher die leichte Bildung eines d^3s -Hybrids voraussetzen können. Die vier Eigenfunktionen dieses Hybrids (Ganzhorn, 1952; vgl. auch Laves, 1941) sind sowohl nach der positiven wie nach der negativen Seite einer jeden der vier Raumdiagonalen eines Würfels, in dessen Zentrum sich das Calciumion befindet, ausgerichtet, passen also in ein Flusspatgitter gut hinein. Betätigen von den acht in den Ecken eines Kubus befindlichen Fluorionen vier, die zu einem Tetraeder und damit einem Zinkblendegitter gehören, homöopolare Bindungen, dann sind die zum zweiten Zinkblendegitter gehörigen Fluorionen ionogen gebunden, da nach dem Pauliprinzip jeder der vier Hybridquantenzustände nur durch ein Elektronenpaar besetzt werden kann. Da keines der beiden Zinkblendegitter vor dem anderen bevorzugt sein kann, so lassen sich die Rollen vertauschen. Es entsteht hier eine Resonanz bzw.

Mesomerie zwischen den beiden Zuständen, dass das Zinkblendegitter 1 oder 2 durch homöopolare Kräfte zusammengehalten, als Ganzes aber positiv geladen ist, und in den Lücken sich die Fluorionen des anderen Gitters (2 oder 1) befinden, die das Gerüst neutralisieren. Fasst man ein Zinkblendegitter durch eine eckige Klammer zusammen, so lässt sich die Resonanz durch folgende Formel zum Ausdruck bringen:



Entsprechend diesem Bilde kristallisieren im Flussspatgitter die Fluoride und Oxyde mit Elementen bis zur 5. Nebengruppe in ihrer höchsten Oxydationsstufe (Edelgaskonfiguration); Elemente der 6., 7. und 8. Nebengruppe kommen im Flussspatgitter nicht vor, mit Ausnahme des Urans, das wohl hier als Actiniden-element anzusehen ist.

Im Flussspatgitter kristallisieren ferner Stoffe wie HgF_2 , ONa_2 , SNa_2 , SCu_2 , SiMg_2 und CBe_2 . Nicht nur das Cu^{I} und Be^{II} zeigen eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Durchdringungskomplexen mit den Valenzelektronen in sp^3 -Hybridzuständen, sondern ebenso tun dies Hg^{II} , O^{II} , S^{II} und Si^{IV} . Welker (1955) hat zur Deutung der strukturellen und elektrischen Eigenschaften des SiMg_2 und seiner höheren Homologen vorgeschlagen, am Si-Atom einen richtungsentarteten sp^3 -Hybrid anzunehmen. Die kugelförmige Entartung des isolierten Si^{4-} -Ions soll bei der Verbindungsbildung nicht völlig aufgehoben werden, sondern in eine Richtungsentartung übergehen derart, dass jeder Tetraederrichtung eine Gegenrichtung entspricht. In die Sprache des Chemikers übersetzt bedeutet dies, dass ein negativ geladenes Zinkblendegitter, gebildet aus Si^{4-} - und der einen Hälfte der Mg^{2+} -Ionen, mit positiv geladenen Mg^{2+} -Ionen in den Hohlräumen in Resonanz steht mit der anderen Möglichkeit der Zusammenfassung der Atome.



Welker zeigte, dass in der Reihe SiMg_2 , GeMg_2 , SnMg_2 und PbMg_2 der Abstand zwischen verschiedenen Atomen (Si-Mg usw.) ungefähr übereinstimmt mit der Summe der Tetraederradien nach Pauling.

Mit der Annahme eines richtungsentarteten sp^3 -Hybrids wird die Flussspatstruktur der oben genannten Verbindungen und da ganz besonders des CBe_2 (Stackelberg & Quatram, 1934) verständlich.

Die Annahme von richtungsentarteten Hybridien ist so neuartig und wesentlich, dass sie möglichst noch weiterer experimenteller Bestätigung bedarf.

Kann das Ion auf den Calciumplätzen weder einen d^3s noch einen sp^3 -Hybrid bilden—z.B. durch Besetzung des s -Zustandes (Pb^{2+} , Bi^{3+}) mit einem Elektronenpaar—, so muss eine Flussspatstruktur instabil werden oder es müssen Verzerrungen auftreten. Dies wird auch beobachtet.

1. Das PbF_2 mit Flussspatstruktur ist nur bei hohen Temperaturen beständig.
2. Das $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ist kubisch und kristallisiert im Flussspattyp mit Leerstellen im Sauerstoffteilgitter. Das entsprechende $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ist rhomboedrisch verzerrt (Cook & Jaffe, 1953).
3. Wie schon gezeigt (Krebs, 1955) kann die Struktur des BiF_3 aufgefasst werden als ein positiv geladenes Gerüst BiF_3^+ , dessen Neutralisation Fluorionen in Hohlräumen des Gitters besorgen. Das BiF_3^+ -Teilgitter ist aber nach Arbeiten von Hund & Fricke (1948) ein verzerrtes Flussspatgitter.

Das Li_2NH kristallisiert in einem Antiflussspatgitter (Juza & Opp, 1951). Ob es sich um eine Hochtemperaturform handelt, oder ob das Gitter nicht die volle Symmetrie des CaF_2 besitzt, ist noch nicht untersucht.

Im BiLi_3 und im $\beta\text{-SbLi}_3$ bilden in Analogie zum BiF_3 , $[\text{BiLi}_2]^-$ und $[\text{SbLi}_2]^-$ ein Flussspatgitter, in dessen Hohlräumen sich das dritte Li^+ -Ion befindet. Die Ionen Bi^{3-} und Sb^{3-} besitzen Edelgaskonfiguration und können daher entartete sp^3 -Hybride und damit homöopolare Bindungen in den vorgegebenen Richtungen ausbilden. Das Flussspatgitter ist hier offensichtlich unverzerrt, da Zintl & Brauer (1935b) nichts von einer Verzerrung des Gitters schreiben, obwohl sie die im BiF_3 -Gitter beobachtet haben.

Die Annahme eines richtungsentarteten sp^3 -Hybrids am Siliciumatom bzw. seinen höheren Homologen erklärt auch die elektrischen Eigenschaften der Verbindungen SiMg_2 bis SnMg_2 . Die Substanzen sind Halbleiter (Busch & Winkler, 1953); die Breite der verbotenen Zone ist etwa die gleiche wie die der Elemente Si, Ge und Sn. Diese Ähnlichkeit wird nach Welker (1955) auf den gleichen Charakter im Bindungstyp zurückgeführt. Die Richtungsentartung des sp^3 -Hybrids am Si-Atom bedingt zwar eine gewisse Delokalisierung des Valenzelektronenpaares, jedoch bleibt diese auf den Raum um das Si-Atom beschränkt. Da zwischen den einzelnen sp^3 -Hybrid-Eigenfunktionen an einem Mg-Atom nur eine geringe Wechselwirkung besteht, so wird eine Störung nicht weitergeleitet und kann nicht wie im PbS auf einen ganzen Gitterbereich verschmiert werden. Der Prozess der Bildung eines freien Elektrons und eines Defektelektrons spielt sich somit an einem Si-Atom und seiner unmittelbaren Nachbarschaft (acht Mg-Atome) ab. Beim elementaren Silicium vollzieht sich die Elektronen-Überschuss Lücken-Bildung im wesentlichen an einem Atompaar.

Überträgt man die hier entwickelte Anschauung auch noch auf das PtSn_2 mit Flussspatstruktur, so werden die acht Valenzelektronen der beiden Zinnatome anteilig an einem richtungsentarteten sp^3 -Hybrid der Hauptquantenzahl 6 des formal nullwertigen Platins. Es ergibt sich hier eine merkwürdige Parallele zu Hume-Rothery-Phasen, in denen die Elemente der Eisengruppe auch formal nullwertig auf-

treten. Koordinationsverbindungen mit formal nullwertigem Zentralatom treten aber erfahrungsgemäss nur auf, wenn neben den σ -Bindungen weitere Bindungen mit π -Charakter vorhanden sind (vgl. die Carbonyle, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]\text{K}_4$ und $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$). Man wird daher besonders bei den metallisch erscheinenden Vertretern des Flussspattys eine mehr oder weniger wesentliche Beteiligung auch anderer, bisher unbekannter Valenzstrukturen anzunehmen haben.

Man darf den Formalismus nicht zu weit treiben, denn auch die Verbindungen PtX_2 und AuX_2 mit $X = \text{Al}, \text{Ga}$ und In besitzen Flussspatstruktur (Zintl, Harder & Hauke, 1937). Wenn auch die Elemente Al und besonders Ga und In sich auszeichnen durch ihre ausgesprochene Tendenz zur Bildung tetraederförmiger Verbindungen, so werden sicher auch andere Bindungstypen als die bisher genannten an ihrem Aufbau beteiligt sein, zumal die Verbindungen tief gefärbt sind, sich durch eine hohe Bildungswärme auszeichnen, und man kleinere Atomabstände als die berechneten findet.

Für die Zintl-Phasen mit Flussspatstruktur sind Elemente, die zur Bildung von sp^3 -Hybriden neigen ganz charakteristisch. Dies gilt auch für die in neuerer Zeit von Juza und Mitarbeitern untersuchten ternären Verbindungen wie z.B. P_2AlLi_3 , As_2GaLi_3 , N_3SiLi_5 (Juza & Schulz, 1952, 1954; Juza, Weber & Meyer-Simon, 1953).

In den von Juza ebenfalls gefundenen Verbindungen X_3TiLi_5 mit $X = \text{N}, \text{P}$ oder As zeigt sich, dass ein Element auf den Fluor-Plätzen (Ti) auch d^3s -Konfiguration besitzen kann.

Die Tendenz zur Wahrung des Tetraedergerüsts erkennt man an den Zintl-Phasen, die dem Y_2O_3 mit Leerstellen im Sauerstoffteilgitter antiisotyp sind wie z.B. P_2Mg_3 , As_2Mg_3 und $\beta\text{-Sb}_2\text{Mg}_3$ (Zintl & Husemann, 1933). Die Mg^{2+} -Ionen sind immer tetraederförmig umgeben und die Anionen auf den Ca-Plätzen können ihre Elektronenpaare nur sechs Nachbarn zur Bindung zur Verfügung stellen. Zwei Fahrstrahlen des richtungs-entarteten sp^3 -Hybrids finden keinen Bindungspartner in gleicher Weise wie die sp^3 -Fahrstrahlen an den anionischen Komponenten z.B. im Ga_2S_3 mit Zinkblendestruktur und Lücken im Kationenteilgitter (Hahn & Klingler, 1949). Der Einfluss eines sp^3 -Hybrids zeigt sich auch beim Be_3N_2 und Be_3P_2 (Paulus, 1933) sowie bei den von v. Stackelberg & Paulus (1935) untersuchten Verbindungen wie P_2Zn_3 , As_2Zn_3 , P_2Cd_3 , As_2Cd_3 , die in einem schwach tetragonal verzerrten Anti- Y_2O_3 -Typ kristallisieren. Ausser den anionischen Bestandteilen sind hier die Elemente Be , Zn und Cd ausgezeichnet durch ihre ausgesprochene Tendenz zur Tetraederkonfiguration.

Auch für die von Nowotny und Mitarbeitern untersuchten Verbindungen mit CaF_2 -Struktur (Nowotny & Glatzl, 1952; ferner Nowotny & Bachmeyer, 1950; Nowotny, 1942; Nowotny & Sibert, 1941) wie CuSbMg , AgAsMg etc. ist die häufige Anwesenheit von Atomen, die zur sp^3 -Hybridbildung neigen (Cu , Ag , Zn , Cd) ganz charakteristisch. Übergangsglieder zwischen dem

PbMg_2 -Gitter und dem NaTl -Gitter bilden die von Nowotny (1946) und Nowotny & Glatzl (1951) gefundenen Verbindungen CuZnAs und NaZnAs , in denen die Atome Zn und As für sich gesehen ein Zinkblendegittergerüst aufbauen.

(c) Li_3N -Typ

Wir glauben, dass die beim Flussspatgitter beobachteten Gesetzmässigkeiten eine Möglichkeit eröffnen, auch für den Li_3N - und den Na_3As -Typ Bindungsmechanismen versuchsweise anzugeben.

Im Li_3N (Zintl & Brauer, 1935a) bilden $\frac{2}{3}$ der Lithiumatome ein ebenes Netz wie die Kohlenstoffatome einer Graphitschicht (Fig. 6). In den Mittel-

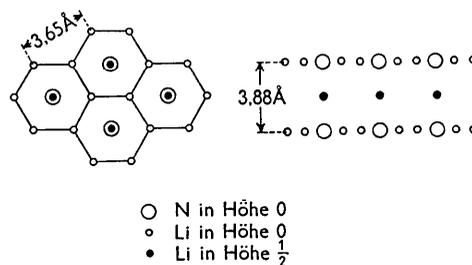


Fig. 6. Li_3N -Gitter, hexagonal, $a = 3,658$, $c = 3,882$ Å. Projektion des Gitters in den Richtungen $[0001]$ (links) und $[1010]$ (rechts).

punkten der Sechseringe befinden sich die Stickstoffatome. Solche Schichten sind nun derart aufeinandergepackt, dass alle Atome übereinander zu liegen kommen. Die Verknüpfung der Netze erfolgt über die restlichen Lithiumatome, die sich in der Mitte zwischen zwei benachbarten Stickstoffatomen verschiedener Netze befinden.

Da das Gitter grosse Hohlräume enthält, so kann man mit Sicherheit auf einen Zusammenhalt schliessen, der wesentlich bedingt ist durch relativ starke gerichtete Kräfte, also homöopolare Bindungen.

Die Elektronen eines N^{3-} -Ions können sich nur in s - und p -Zuständen befinden. So wird man zur Erklärung des Sechseringes von Lithiumatomen um das Stickstoffatom herum einen richtungsentarteten sp^2 -Hybrid am letzteren annehmen können. Die Elektronenpaare dieses Hybrids werden dann anteilig an unbesetzten sp^2 -Hybrid-Quantenzuständen der sechs benachbarten Lithiumionen. Das p -Elektronenpaar am Stickstoffatom kann ferner semipolare π -Bindungen zu den gleich ausgerichteten noch leeren p -Quantenzuständen dieser Lithiumatome eingehen. Im wesentlichen wird aber dieses p -Elektronenpaar versuchen nach Art einer Resonanzbindung die leeren Quantenzustände (s oder sp -Hybrid) der Lithiumatome zwischen den Schichten abzusättigen.

(d) Na_3As -Typ (Antitysonitgitter)

Im Na_3As (Brauer & Zintl, 1937) bildet ein Natriumatom zusammen mit dem Arsen ein Netz vom Typ des

Bornitrids (graphitähnlich) (Fig. 7). Es bereitet keine Schwierigkeiten, σ -Bindungen innerhalb des Netzes in gleicher Form wie beim BN durch sp^2 -Hybride zu beschreiben, mit dem einzigen Unterschied, dass die

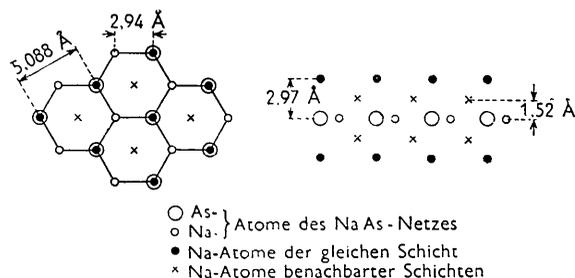


Fig. 7. Na₃As-Gitter, hexagonal, $a = 5,088$, $c = 8,982$ Å. Projektion einer Na₃As-Schicht in den Richtungen [0001] (links) und [1010] (rechts). Einzelne Na-Atome (×) benachbarter Na₃As-Schichten sind mitingezeichnet.

Bindungen wohl stark polarisiert sind, d.h. stärkere ionogene Anteile enthalten. Das noch freie p -Elektronenpaar am Arsen-Atom vermittelt eine Resonanzbindung zu freien Quantenzuständen (wohl s -Typ) zweiter weiterer Natriumatome, die sich auf einer Normalen zur Netzebene durch das Arsen-Atom oberhalb und unterhalb des Netzes befinden. Die Resonanz geht nicht durch das ganze Gitter sondern ist auf eine Strecke von einem Natriumatom über ein Arsen zum nächsten Natriumatom beschränkt. Diese Schichten sind nun so übereinandergewirbelt, dass sich die unten befindlichen Natriumatome einer oberen Schicht in die grossen Lücken legen, die von den oben befindlichen Natriumatomen der darunterliegenden Schicht gebildet werden.

Da die oben ausgewählten Eigenfunktionen in die Richtungen eines idealisierten Antitysonitgitters weisen und die homöopolaren Bindungsanteile eine ziemliche Stärke besitzen dürften, so besteht kein Anlass für eine Verzerrung des Gitters. Brauer & Zintl (1937) weisen ausdrücklich auf diesen Unterschied zum Tysonitgitter mit seinen Verzerrungen hin.

Andere Legierungen

Wir sind der Meinung, dass Bindungstypen ähnlich denen in den Zintl-Phasen auch den Aufbau anderer, mehr oder weniger legierungsartiger Systeme charakterisieren.

An erster Stelle wäre zu nennen das NiAs-Gitter mit seiner ausgesprochenen Neigung zur Lückenbildung, die nur durch gerichtete Kräfte erklärt werden kann. Dann spricht dafür der häufig ganz ausgeprägte Antiferromagnetismus dieser Verbindungen und die so stark von der Zusammensetzung und der Temperatur abhängige Grösse der Gitterkonstanten (Ehrlich, 1949). Klemm (1950) hat diese Tatsachen schon durch die Annahme homöopolarer Bindungen zu deuten versucht. Sie entsprechend wie bei den Zintl-Phasen näher zu

präzisieren, wird aber schwieriger sein, da durch die Beteiligung von d -Zuständen eine zu grosse Variationsbreite gegeben ist.

Auch scheint uns die von Hume-Rothery (1944) aufgestellte Regel über das Verhältnis zwischen Zahl der Valenzelektronen und Zahl der Atome durch Resonanzbindungen verursacht zu sein (Pauling & Ewing, 1948; Snow, 1950). Besonders gilt dies für die γ -Phasen mit ihrer Neigung zur Lückenbildung (Lipson & Taylor, 1939; vgl. auch Raynor, 1949) und ihren ausgeprägten Maxima des elektrischen Widerstandes und der magnetischen Suszeptibilität am Äquivalenzpunkt (Snow, 1950). Ferner sind die γ -Phasen ausgesprochen spröde. Bernal (1929) hat aus diesen Eigenschaften schon auf homöopolare Bindung in diesen Phasen geschlossen.

Die Gerüstnatur der Laves-Phasen legt nahe, dass der Zusammenhalt der das Gerüst bildenden kleineren Atome durch homöopolare Resonanzbindungen zustande kommt.

Die Natur der metallischen Bindung wurde erstmals von Hund (1933) und später von Pauling (1945, S. 401) auf ein Resonanzsystem homöopolarer Valenzen zurückgeführt. Die Quantenzustände, in denen sich die Valenzelektronen befinden, konnten jedoch noch nicht näher definiert werden. Ganzhorn (1952) und Dehlinger (1955; vgl. auch Laves, 1941) haben erstmals einen Versuch unternommen, dieselben für einige Metalle explizit anzugeben. Ihre Überlegungen sind den hier entwickelten Anschauungen recht ähnlich.

Carbide, Nitride und Oxyde mit Resonanzbindungen

Eine Reihe von Carbiden, Nitriden und Oxyden der Elemente der 3., 4., und 5. Nebengruppe, wie ScN, TiC, TiN und TiO kristallisieren im Steinsalztyp. All diese Verbindungen zeigen ein hohes elektrisches Leitvermögen, häufig Metallglanz und ausgeprägten Antiferromagnetismus. Die Annahme gerichteter Bindungskräfte, also homöopolarer Bindungen wird schon dadurch gerechtfertigt, dass die Verbindungen ausserordentlich hart und spröde sind.

Rundle (1948) hat erstmals einen Versuch unternommen, die Kochsalzstruktur und die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse durch homöopolare Bindungen zu erklären. Nach jeder Seite sollte ein p -Elektron an einem Nichtmetallatom (C, N, O) eine sogenannte $\frac{1}{2}$ -Bindung eingehen, bzw. sollten durch Beteiligung von sp -Hybriden $\frac{2}{3}$ -Bindungen vermittelt werden. Gemeint sind damit sicherlich solche vom σ -Typ. Rundle weist zum Nachweis homöopolarer Bindungen mit Recht unter anderem auf die ausserordentliche Härte und die grosse Sprödigkeit der Verbindungen hin. Er vernachlässigt bei seinen Betrachtungen die Quantenzustände der Valenzelektronen am Metallatom. Berücksichtigt man auch diese, so lässt sich die Rundle'sche Theorie unter Zuhilfenahme der

oben entwickelten allgemeinen Anschauungen über die Bindungsverhältnisse in Kristallen modifizieren und weiter ausbauen. Es können noch weitere Eigenschaften dieser Verbindungsklasse gedeutet werden.

Am einfachsten ist es immer, von den ionogenen Grenzstrukturen auszugehen. Im $Ti^{4+}C^{4-}$ besitzt das C^{4-} -Ion drei p -Elektronenpaare und am Ti^{4+} sind als tiefliegende Quantenzustände der $4s$ und die fünf $3d$ frei. Von den letzteren passen die d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} -Eigenfunktionen gut in ein Steinsalzgitter hinein. Die p -Elektronenpaare des C^{4-} können π -Bindungen zu diesen Zuständen eingehen, dadurch zum Ti^{4+} zurückkehren und seine Ladung neutralisieren (π -Bindung zwischen p - und d -Elektronen: siehe Orgel & Sutton, 1954) (Fig. 8). Es entsteht ein Resonanzsystem, wel-

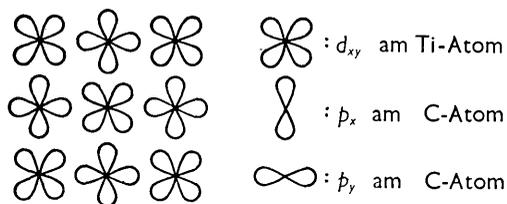


Fig. 8. Darstellung der Eigenfunktionen des Resonanzsystems innerhalb einer (100)-Ebene des TiC.

ches sich wie beim PbS über das ganze Gitter erstreckt. Ausserdem steht zur Bindung noch der $4s$ -Zustand am Ti^{4+} zur Verfügung. So sind wir nicht verwundert, dass TiC sehr hart ist und metallische Eigenschaften wie z.B. hohes elektrisches Leitvermögen besitzt.

Im NbO besitzt das Nb^{2+} drei d -Elektronen. Man kann wohl annehmen, dass sie charakterisiert sind durch die Konfigurationen d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} . Die Zweiergruppe ist dann nicht besetzt. Die p -Elektronenpaare des O^{2-} können daher σ -Resonanzbindungen mit diesen eingehen. Daraus folgt unmittelbar eine quadratische Umgebung jeden Nb^{2+} -Ions mit vier O^{2-} -Ionen. Eine solche Anordnung ist für das NbO-Gitter ganz charakteristisch. Hier sind nach Brauer (1941) ein Viertel aller Gitterplätze des Steinsalztyps nicht besetzt, die Raummitte und die Eckpunkte der Elementarzelle.

Daneben wird man aber zur Deutung des ausgeprägten Antiferromagnetismus dieser Verbindung annehmen dürfen, dass ein p -Elektronenpaar am Sauerstoff aufspalten kann, um mit passend orientierten d -Elektronen zweier benachbarter Niobionen π -Bindungen einzugehen (Fig. 9). Dies führt zu Antiferro-

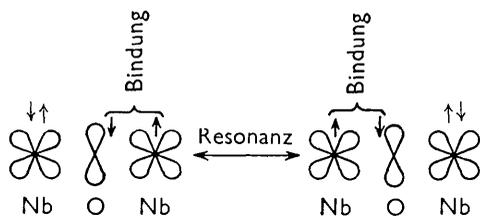


Fig. 9.

magnetismus, während ein Überaustausch nach Kramers (1934) und Anderson (1950) Ferromagnetismus ergeben müsste. Diese zusätzlichen Bindungen dürften schon eine gewisse Stärke besitzen. Brauer (1948) konnte so gut wie keine Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des NbO feststellen.

Der zuletzt geschilderte Bindungstyp steht in einer gewissen Analogie zu dem im hexagonalen Selen und Tellur. Dort entstand eine Resonanzbindung wohl wesentlich vom σ -Typ zwischen vier Elektronen in insgesamt drei p -Quantenzuständen an drei benachbarten Atomen. Hier stehen je drei Elektronen ein p - und ein d -Quantenzustand an zwei benachbarten Atomen zur Verfügung, wenn man die Beteiligung anderer Valenzstrukturen zunächst vernachlässigt.

Stoffe wie TiN und TiO stellen nun Übergangsglieder zwischen TiC und NbO dar. Es konkurrieren in ihnen miteinander der Bindungstyp im TiC und die beiden für NbO angegebenen Mechanismen. Dies führt zu einer um so grösseren Lückenbildung, je mehr d -Elektronen das Metallion besitzt. TiN enthält nach Ehrlich (1949) 4% Lücken und TiO 16%. Auch die im allgemeinen grosse Phasenbreite der genannten Verbindungen, die mit der Auffüllung der Lücken im Anionen- oder Kationenteilgitter verknüpft ist, lässt sich durch das gezeichnete Bild der Resonanzbindungen gut deuten.

Die Resonanzbindung, sei sie vom σ - oder π -Typ, scheint in anorganischen Kristallgittern weit verbreitet zu sein. Bei Stoffen wie PbS, As, Se und CaTl macht sie sich hauptsächlich bemerkbar durch Abstandsverkürzungen und durch das Auftreten von Metall-Halbleiter-eigenschaften (tiefe Farbe, Metallglanz, elektrisches Leitvermögen). Die mesomeren Grenzstrukturen enthalten im wesentlichen nur Elektronenpaare und keine einsamen Elektronen.

Gehen wir nun zu Substanzen mit paramagnetischen Ionen über, so führen die Resonanzmechanismen zu mehr oder weniger ausgeprägter Antiparallelstellung der Spinnomente, zu Antiferromagnetismus. Im allgemeinen ist die Mannigfaltigkeit der Bindungstypen bei Beteiligung von d -Elektronen zu gross und zu verwickelt. Lediglich beim TiC und NbO scheinen uns, wie oben ausgeführt, einfache Verhältnisse vorzuliegen. Es ist aber nicht verwunderlich, dass die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen der Elemente der Nebengruppen ausserordentlich verwickelt und meist noch nicht aufgeklärt sind. Der sogenannte Überaustausch nach Kramers (1934) und Anderson (1950) ist wohl nur ein Spezialfall einer allgemeineren Erscheinung, der Resonanzbindung infolge mehrseitiger Ausrichtung von Eigenfunktionen.

Die meisten Carbide und Nitride der Elemente der Nebengruppen VI, VII und VIII sind dadurch ausgezeichnet, dass die Nichtmetallatome oktaedrisch von sechs Metallatomen umgeben sind. In der Literatur wird diese Tatsache auf Raumerfüllungsgründe zurückgeführt. Sicher spielen die Grössenverhältnisse der am Aufbau der Substanzen beteiligten Atome eine

grosse Rolle, jedoch glauben wir, dass Resonanzmechanismen ähnlich den oben genannten die Struktur viel wesentlicher bestimmen. Da aber zu viele d -Elektronen vorhanden sind, müssen neben den Resonanzbindungen zwischen den Elektronen des Nichtmetalls und des Metalls auch Resonanzbindungen zwischen den Metallatomen selbst vorkommen. Die Oktaederkonfiguration bleibt am Nichtmetallatom häufig gewahrt, die Struktur wird aber sonst komplizierter.

Die starken Bindungen, die die Nichtmetallatome mit den Metallatomen eingehen, halten diese nicht nur fest aneinander, sondern scheinen weiter zu bewirken, dass die Zahl der Quantenzustände, die für die Elektronen im reinen Metall zur Verfügung stehen und Resonanzen über eine grosse Zahl von Strukturen erlauben, stark eingeschränkt werden. Dadurch sind anscheinend Bindungen zwischen den Metallatomen nur noch in wenigen Richtungen möglich, sodass Carbide und Nitride sich durch eine ausserordentliche Härte auszeichnen.

Wir möchten annehmen, dass auch die besondere Stabilität der Spinelle und ihre so ausgeprägten magnetischen Eigenschaften durch homöopolare Bindungen bedingt sind. Im ZnCo_2O_4 ist der Quantenzustand am Zink- und Sauerstoffatom sicher der eines sp^3 -Hybrids und am Kobalt der eines d^2sp^3 -Hybrids. Entsprechend dieser Annahme ist (gemäss persönlicher Mitteilung von Dr. Gorter, Eindhoven) die Verbindung nur ganz schwach paramagnetisch. In anderen Spinellen wird man eventuell Resonanzsysteme annehmen dürfen, am Sauerstoff können sich die Elektronen auch in p -Zuständen befinden. Die Sauerstoffatome nehmen ja die Lagen der Chloratome im Steinsalzgitter an. Wie die Quantenzustände an den Metallatomen aber zu beschreiben sind, ist unklar.

Schichtengitter

Zum Schluss möchten wir nochmals kurz auf Schichtengitter eingehen. Wir hatten schon darauf hingewiesen (Krebs, 1955), dass homöopolare Bindungsanteile in ihnen vorhanden sein müssen. Betrachtet man das PtS_2 , welches im CdJ_2 -Typ (Krebs, 1955, Fig. 5) kristallisiert, so ist die Elektronenkonfiguration am Platinatom sicherlich durch einen d^2sp^3 -Hybrid gekennzeichnet. Gemeinsame Elektronenpaare verknüpfen die Atome. Man kann schräg zu den Schichten Geraden durch das Gitter ziehen, derart, dass die Achsen der d^2sp^3 -Hybride auf ihnen liegen. In der chemischen Formelsprache sind die Bindungen auf einer solchen Geraden etwa so zum Ausdruck zu bringen, wie das in der obersten Zeile der Fig. 10 wiedergegeben ist.

Die Elektronen des Schwefels befinden sich in p -Zuständen. Der Bindungswinkel Pt-S-Pt errechnet sich aus den Gitterparametern zu 95° . Die 'rückwärtigen' Ausbuchtungen der p -Eigenfunktionen stehen sich wie im Arsengitter einander gegenüber (Fig. 10,

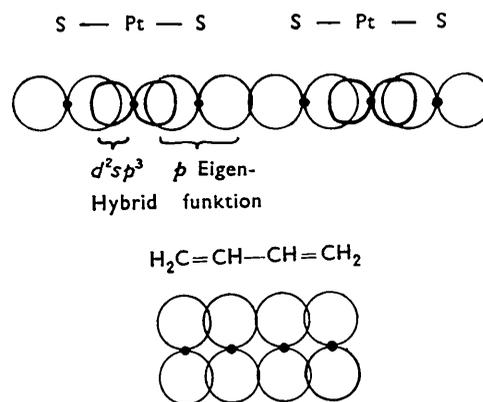


Fig. 10. Chemische Bindung auf einer Gittergeraden des PtS_2 -Gitters und im Butadien. (Erklärung siehe Text.)

2. Zeile). Sie können in dem Ausmass in Wechselwirkung treten, in welchem die homöopolare Bindungen zwischen Schwefel und Platin gelöst werden. Wie beim Arsen, Antimon und Wismut beobachtet man hier und in anderen Vertretern des CdJ_2 -Typs eine ausserordentlich starke Kontraktion des Schichtabstandes immer dann, wenn man annehmen kann, dass die Bindungen zwischen Nichtmetall und Metall wesentlich homöopolarer Natur sind. Die Kontraktion des Abstandes zwischen Atomen benachbarter Schwefel-Schichten steht dann in Analogie zur Kontraktion des Abstandes zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen im Butadien (von 1,54 auf 1,47 Å; Fig. 10, Zeile 3 u. 4) (Schomaker & Pauling, 1939). In dem Masse, in dem die Doppelbindungen zwischen dem 1. und 2., sowie dem 3. und 4. Kohlenstoffatom gelöst werden, können die mittleren Atome eine Doppelbindung eingehen. Dies ist dadurch möglich, dass die p -Eigenfunktionen der π -Elektronen senkrecht zur Ebene der Kohlenstoffatome ausgerichtet sind und mit beiden benachbarten p -Eigenfunktionen überlappen. Die Verkürzung des S-S-Abstandes hat eine Verkleinerung des Achsenverhältnisses c/a zur Folge, wie Tabelle 3 zeigt. Wiederum tritt die Resonanz um so

Tabelle 3. Achsenverhältnisse c/a einiger Dichalkogenide mit CdJ_2 -Struktur

	c/a		c/a
PtS_2	1,419	TiS_2	1,675
PtSe_2	1,359	TiSe_2	1,697
PtTe_2	1,297	TiTe_2	1,734
CoTe_2	1,427	SnS_2	1,623
NiTe_2	1,368	SnSe_2	1,63

stärker in Erscheinung (Verkleinerung von c/a) je schwerer die am Aufbau der Verbindung beteiligten Atome sind. Das Resonanzsystem kann eine Antiparallelstellung der Spinnmomente von Elektronen der Metallatome zur Folge haben. CoTe_2 sowie auch NiTe_2 sind nach Klemm & Fratini (1943) ausgesprochen anti-ferromagnetisch.

Die bindende Überlappung der rückwärtigen Äste der p -Eigenfunktionen scheint, wenn auch in wesentlich schwächerem Ausmasse bei allen im CdJ_2 -Typ kristallisierenden Halogeniden und Chalkogeniden vorzukommen. Deshalb ist der CdJ_2 -Typ gegenüber dem CdCl_2 -Typ, in welchem Resonanzbindungen dieser Art nicht möglich sind, bevorzugt. Fasst man die Gitter als aus starren Ionen gebaut auf, so könnte nur der CdCl_2 -Typ beständig sein, da in diesem Gitter die sich gegenseitig abstossenden Metallionen weiter voneinander entfernt sind. Tatsächlich findet man auch, dass viele Dichloride mit ihrem stärkerem salzartigen Charakter im CdCl_2 -Typ kristallisieren, während die Jodide, deren Salznatur schwächer ausgeprägt ist, den CdJ_2 -Typ ganz wesentlich bevorzugen.

Im allgemeinen sind es Elemente aus den Nebengruppen des Periodischen Systems, deren Dihalogenide und Dichalkogenide im CdJ_2 -Typ kristallisieren. Die Quantenzustände der an den homöopolaren Bindungsanteilen zwischen Metall und Nichtmetall beteiligten Atomeigenfunktionen des Metalls sind daher schlecht anzugeben. Diese Bindungsanteile können vom σ - und π -Typ sein. Jedenfalls bedingen homöopolare Bindungsanteile zunächst eine Kontraktion des Abstandes Metall-Nichtmetall, und wegen der bindenden Überlappung der rückwärtigen Äste der p -Eigenfunktionen am Nichtmetall ferner eine Kontraktion des Abstandes zwischen den Schichten. Dies führt zu einer Kontraktion des gesamten Gitters, die sich sowohl in einer Verkleinerung der a - wie der c -Konstanten bemerkbar macht (Krebs, 1955, Fig. 6). Das V^{2+} -Ion gleicht in seiner Elektronenkonfiguration dem Cr^{3+} , dessen Neigung zur Bildung stabiler Komplexe gut ausgeprägt ist. Wir sind deshalb nicht überrascht, dass die Kontraktion beim VJ_2 am grössten ist. Verbindungen des zweiwertigen Mangans sind nach Biltz & Klemm im allgemeinen in ihrem Charakter salzartiger als solche der Nachbarelemente. Dies ist bedingt durch die Halbauffüllung der $3d$ -Schale. Entsprechend ist beim MnJ_2 die Kontraktion am geringsten.

Schlusswort

Mit diesen Ausführungen glauben wir einen neuen Weg gewiesen zu haben, den Aufbau vieler kristallisierter Verbindungen und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften tiefer zu verstehen. Die Betrachtungen blieben beschränkt auf relativ einfache Gittertypen und auf Elemente, deren Neigung zur Ausbildung bestimmter Elektronenkonfigurationen bekannt ist. Verlässt man diesen Bereich und zieht auch noch Elemente, die mehr in der Mitte des Periodischen Systems stehen, mit in die Betrachtungen hinein, so werden die Verhältnisse verwickelter. Es wird daher schwierig sein, besonders in den zahllosen Koordinationsgittern dieser Elemente, die homöopolaren Bindungsanteile in entsprechender Weise zu charakterisieren. Andererseits ist die Lösung dieses Problems jedoch sehr reizvoll, da man die Stereochemie dieser Elemente tiefer

verstehen wird und da damit eine Deutung des optischen, elektrischen und magnetischen Verhaltens solcher Substanzen verbunden sein wird.

Für zahlreiche anregende Untersuchungen schulde ich herzlichen Dank den Herren Prof. H. Hartmann, Prof. W. Schottky und Prof. H. Welker. Das Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemie im Verband der Chemischen Industrie stellten mir dankenswerterweise die finanziellen Mittel zur Durchführung der Untersuchungen zur Verfügung.

Literaturverzeichnis

- ANDERSON, P. (1950). *Phys. Rev.* **79**, 350.
 BEAMER, W. H. & MAXWELL, C. R. (1949). *J. Chem. Phys.* **17**, 1293.
 BERNAL, J. D. (1929). *Trans. Faraday Soc.* **25**, 267.
 BOER, F. DE (1943). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **62**, 151.
 BRAUER, G. (1941). *Z. anorg. Chem.* **248**, 1.
 BRAUER, G. & ZINTL, E. (1937). *Z. phys. Chem. B*, **37**, 323.
 BRIDGMAN, P. W. (1914). *J. Amer. Chem. Soc.* **36**, 1344.
 BRIDGMAN, P. W. (1935). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.* **21**, 109.
 BUSCH, G. & WINKLER, U. (1953). *Helv. phys. Acta*, **26**, 395.
 COOK, W. R. & JAFFE, H. (1953). *Phys. Rev.* **90**, 375.
 COULSON, C. A. (1952). *Valence*, S. 190. Oxford: Clarendon Press.
 DEHLINGER, U. (1955). *Theoretische Metallkunde*, S. 68 ff. Berlin; Göttingen; Heidelberg: Springer.
 DUTTA, A. K. (1953). *Phys. Rev.* **90**, 187.
 EHRLICH, P. (1949). *Z. anorg. Chem.* **259**, 1; **260**, 19.
 FAJANS, K. & JOOS, G. (1923). *Z. Phys.* **23**, 1.
 FERRO, R. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 781.
 GANZHORN, K. (1952). *Z. Naturforsch.* **7a**, 291.
 HAHN, H. & KLINGLER, W. (1949). *Z. anorg. Chem.* **259**, 135; **260**, 97.
 HIPPEL, A. R. VON (1948). *J. Chem. Phys.* **16**, 372.
 HULTGREN, R., GINGRICH, N. S. & WARREN, B. E. (1935). *J. Chem. Phys.* **3**, 351.
 HUME-ROTHERY, W. (1944). *The Structure of Metals and Alloys*. London: Institute of Metals.
 HUND, F. (1933). *Handbuch der Phys.* **24/1**, 669.
 HUND, F. & FRICKE, R. (1948). *Z. anorg. Chem.* **258**, 198.
 JUZA, R. & OPP, K. (1951). *Z. anorg. Chem.* **266**, 325.
 JUZA, R. & SCHULZ, W. (1952). *Z. anorg. Chem.* **269**, 1.
 JUZA, R. & SCHULZ, W. (1954). *Z. anorg. Chem.* **275**, 65.
 JUZA, R., WEBER, H. H. & MEYER-SIMON, E. (1953). *Z. anorg. Chem.* **273**, 48.
 KEYES, R. W. (1953). *Phys. Rev.* **92**, 580.
 KLEMM, W. (1950). *Naturwissenschaften*, **37**, 150, 172.
 KLEMM, W. & FRATINI, N. (1943). *Z. anorg. Chem.* **251**, 222.
 KRAMERS, H. A. (1934). *Physica*, **1**, 182.
 KREBS, H. (1955). *Z. anorg. Chem.* **278**, 82.
 KREBS, H. & SCHOTTKY, W. (1954). *Halbleiterprobleme*, S. 25. Braunschweig: Vieweg.
 KREBS, H. & SCHULTZE-GEHARDT, F. (1954). *Naturwissenschaften*, **41**, 474.

- KREBS, H., WEITZ, H. & WORMS, K. H. (1954). *Naturwissenschaften*, **41**, 357.
- KREBS, H., WEITZ, H. & WORMS, K. H. (1955). *Z. anorg. Chem.* **280**, 119.
- LAVES, F. (1941). *Naturwissenschaften*, **29**, 241.
- LIPSON, A. & TAYLOR, A. (1939). *Proc. Roy. Soc. A*, **173**, 232.
- MAXWELL, C. R. (1949). *J. Chem. Phys.* **17**, 1288.
- NOWOTNY, H. (1942). *Z. Metallk.* **34**, 237.
- NOWOTNY, H. (1946). *Z. Metallk.* **37**, 38.
- NOWOTNY, H. & BACHMAYER, K. (1950). *Mh. Chem.* **81**, 488.
- NOWOTNY, H. & GLATZL, B. (1951). *Mh. Chem.* **82**, 720.
- NOWOTNY, H. & GLATZL, B. (1952). *Mh. Chem.* **83**, 237.
- NOWOTNY, H. & SIBERT, W. (1941). *Z. Metallk.* **33**, 391.
- ORGEI, L. E. & SUTTON, L. E. (1954). *Proceedings of the Symposium on Co-ordination Chemistry*, Copenhagen, 1953, S. 17.
- PAULING, L. (1945). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press.
- PAULING, L. (1948). *J. Chem. Soc.* p. 1461.
- PAULING, L. & EWING, F. J. (1948). *Rev. Mod. Phys.* **20**, 112.
- PAULING, L. & WILSON, E. B. (1935). *Introduction to Quantum Mechanics*, S. 360. New York: McGraw-Hill.
- PAULUS, R. (1933). *Z. phys. Chem. B*, **22**, 305.
- RAYNOR, G. V. (1949). *Progress in Metal Physics*, **1**, 1.
- RUNDLE, R. E. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 180.
- SCANLON, W. W. (1953). *Phys. Rev.* **92**, 1573.
- SCHOMAKER, V. & PAULING, L. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 1769.
- SHERMAN, J. (1932). *Chem. Rev.* **11**, 93.
- SNOW, A. J. (1950). *J. Chem. Phys.* **18**, 233.
- STACKELBERG, M. v. & PAULUS, R. (1935). *Z. phys. Chem. B*, **427**, 28.
- STACKELBERG, M. v. & QUATRAM, F. (1934). *Z. phys. Chem. B*, **27**, 50.
- WELKER, H. (1955). *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*. Berlin; Göttingen; Heidelberg: Springer.
- ZINTL, E. (1939). *Angew. Chem.* **52**, 1.
- ZINTL, E. & BRAUER, G. (1933). *Z. phys. Chem. B*, **20**, 245.
- ZINTL, E. & BRAUER, G. (1935a). *Z. Elektrochem.* **41**, 102.
- ZINTL, E. & BRAUER, G. (1935b). *Z. Elektrochem.* **41**, 297.
- ZINTL, E. & DÜLLENKOPF, W. (1932). *Z. phys. Chem. B*, **16**, 183.
- ZINTL, E., HARDER, A. & HAUKE, W. (1937). *Z. phys. Chem. B*, **35**, 354.
- ZINTL, E. & HUSEMANN, E. (1933). *Z. phys. Chem. B*, **21**, 138.
- ZINTL, E. & KAISER, H. (1933). *Z. anorg. Chem.* **211**, 113.
- ZINTL, E. & WOLTERS DORF, G. (1935). *Z. Elektrochem.* **41**, 876.

Acta Cryst. (1956). **9**, 108

The Crystal Structure of Formamidoxime

BY D. HALL AND F. J. LLEWELLYN

Department of Chemistry, Auckland University College, Auckland, New Zealand

(Received 12 August 1955 and in revised form 13 October 1955)

Formamidoxime is orthorhombic, $P2_12_12_1-D_2^2$, with four molecules of $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ in a unit cell of dimensions $[a] = 8.22$, $[b] = 7.36$, $[c] = 4.78$ Å. The planar molecules, which are arranged in a series of hydrogen-bonded interlocking spirals, may be described in terms of the resonance structures $\text{NH}_2-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ (formamidoxime) and $\text{NH}=\text{CH}-\text{NH}-\text{OH}$ (hydroxyformamidine). The formamidoxime contributor probably predominates.

Introduction

Geometric isomerism to be expected in amidoximes has never been observed; Brady & Perkin (1929) suggest that in solution the tautomers $\text{NH}_2-\text{CR}=\text{N}-\text{OH}$ (an amidoxime) and $\text{NH}=\text{CR}-\text{NH}-\text{OH}$ (a hydroxyamidine) coexist in equilibrium. In the solid state such an equilibrium, involving the migration of a proton, is not possible unless, as in the case of isatin (Goldschmidt & Llewellyn, 1950), more than one molecule is involved in a resonance mechanism through a system of hydrogen bonds. In this investigation the structure of the first member of the series, formamidoxime $\text{NH}_2-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$, is reported.

Experimental

Formamidoxime was prepared by treating hydroxylamine hydrochloride in methanol with sodium cyanide (Tiemann, 1884). Recrystallization from ethanol gave colourless deliquescent orthorhombic needles, m.p. 105°C .; very slow crystallization from the same solvent gave more evenly developed prisms, m.p. 114°C ., exhibiting $\{011\}$ and various terminal faces. Both melting points have been recorded previously (Lossen & Schifferdecker, 1873; Nef, 1894). The optical properties and cell dimensions of these two crystal forms are identical. The forms differ only in the direction of maximum growth and in face development; the prisms