

## Über die Bindungsbeziehung in einigen $TB_2$ Phasen

VON K. SCHUBERT

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde, 7000 Stuttgart, Deutschland

(Eingegangen am 2. Oktober 1968 und wiedereingereicht am 20. Oktober 1969)

A unified picture of several  $TB_2$  structures is given by considering a model for the bonding relation in the  $TB_2$  phases. There are two essential spatial correlations, one for the valence electrons of the  $B$  component and the other for the outer electrons of the  $T$  component. These correlations show commensurability and a more or less pronounced spatial correlation with one another and with the crystal structure. Though there exists a limited interchange of outer and valence electrons certain conclusions can be drawn for the extensions of the representative tables of several structure types. The occurrence of variants of the fundamental crystal structures can be brought into connexion with the electronic structure of the phases.

### Einleitung

Bei der energetischen Deutung von Kristallstrukturen hat man bisher keinen Gebrauch davon gemacht, dass die Energie sich bei allen Entropien (Temperaturen) aus der Dichtematrix berechnet. Zwar ist diese ein verhältnismässig unhandlicher Begriff, aber man kann diesen so sehr vereinfachen, dass es möglich wird aus den analysierten Kristallstrukturen wesentliche Eigenschaften der reduzierten Dichtematrix induktiv zu bestimmen. Es wurde gezeigt (Schubert, 1964; im folgenden als 'K' zitiert), dass ein grosser Teil der Energiebeiträge der reduzierten Dichtematrix von ihrer Diagonale stammt, und dass man diese für Zwecke der Chemie als Funktion der Elektronenorte ansehen darf, sodass man auf die Betrachtung der Paarwahrscheinlichkeit der Elektronenorte (Ortskorrelation) geführt wird. Für den Kristallographen ist die Ortskorrelation sehr anziehend, denn jede Kristallstruktur ist eine Ortskorrelation der Atome; diese ist verglichen mit der Ortskorrelation der Elektronen aber einfacher dadurch, dass sie sich in einem physikalisch homogenen isotropen Raum ausbreitet und dadurch prinzipiell dreidimensional dargestellt werden kann, während die Ortskorrelation beispielsweise der Valenzelektronen sich in einem inhomogen anisotropen Raum ausbreitet und deshalb nicht ohne weitere vereinfachende Annahmen dreidimensional dargestellt werden kann. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass man bei einer Atomgesamtheit weiss, wieviel Atome an ihr teilnehmen, während man bei der Energetik der Kristalle zunächst einmal nicht weiss welche Elektronen für sie wesentlich sind. Die umfangreichen Deutungsbemühungen der Chemiker legen nahe, dass die Valenzelektronen für die chemische Bindung wesentlich sind. Aus diesem Grunde wurden in K Bemühungen unternommen, die Ortskorrelation der Valenzelektronen in einigen wesentlichen Zügen aus den bekannten Kristallstrukturen zu bestimmen. Es konnten dabei tatsächlich viele interessante Zusammenhänge aufgedeckt werden.

Nun weiss man aus der Komplexchemie, aus der Kristallchemie der  $T-B$  Phasen und aus den Analysen

in K, dass auch die äusseren Rumpfelektronen bei vielen Phasen von Einfluss auf die Bindung sind. Die Frage ist nur, in welcher Weise sie berücksichtigt werden müssen. Die bei der Aufsuchung der Valenzelektronen-Ortskorrelation gewonnenen Erfahrungen legen folgende einfachen Annahmen nahe: Für die Bindung besonders in  $T-B$  Phasen sind zwei Elektronengase von Bedeutung, das Valenzelektronengas und das Gas der äusseren  $d$ -Elektronen. Das Valenzelektronengas breitet sich im Kristall in erster Näherung so aus, als ob es ganz unabhängig von den zugehörigen  $B$  Atomen wäre, d.h. die Energie der Abdiffusion der Valenzelektronen von den zugehörigen  $B$  Atomen ist verhältnismässig klein. Das Gas der äusseren  $d$ -Elektronen ist viel stärker an seine Atome gebunden, es diffundiert nicht fort. — Die gleichmässige Verteilung der Atome im Kristall bedingt es, dass im Valenz- und im Rumpfelektronengas Ortskorrelationen wirksam sind, die in grober Näherung als im Atomgitter befindliche Elektronengitter beschrieben werden können, die gegenseitig kaum korreliert sind; dabei ist das Valenzelektronengitter meistens vollständig und das Rumpfelektronengitter meistens unvollständig besetzt. Die verhältnismässig geringe Wechselkorrelation der drei Gesamtheiten: Valenzelektronen, Rumpfelektronen, Atome äussern sich in Kommensurabilitäten, d.h. Ganzzahligkeitsbeziehungen zwischen den Gitterkonstanten der Korrelationen (Synsterismus). Die Benützung des Wortes Gitter darf natürlich nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Elektronengitter Symbole für sechsdimensionale Wahrscheinlichkeitsdichten sind (vgl. K S. 65). Die geringe Wechselkorrelation zwischen den Gesamtheiten bringt es ferner mit sich, dass nur eine geringe Zahl von Gittertypen für die Elektronenkorrelationen auftreten. Für die Valenzelektronen haben sich in K Korrelationen der Typen  $A1$ ,  $A2$  (bzw.  $B2$ ) und  $B1$  als wahrscheinlich herausgestellt. Für die Rumpfelektronen hat sich überraschenderweise eine  $A2$  Korrelation als brauchbar erwiesen, die mannigfacher Verzerrungen fähig ist (Schubert, 1968a, b). Als Hinweis für das Vorliegen eines bestimmten Korrelationstyps müssen kristallstrukturelle Erscheinungen an-

gesehen werden, die bisher keine oder keine ausreichende Erklärung gefunden haben. So wird z.B. das Vorliegen einer  $A1$  Korrelation der Valenzelektronen in messingartigen Phasen mit einer Unterstruktur vom Cu-Typ dadurch gestützt, dass die energetische Deutung der Verwerfungsstrukturen der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Familie mit Annahme dieser Korrelation und Beifügung einiger weiterer natürlicher Annahmen in einfacher Weise gelingt (K S. 99 f) und dass die Deutung der an die Verwerfungsstrukturen bei höheren Valenzelektronenkonzentrationen anschliessenden Strukturen mit Stapelvariationen der Unterstruktur mit denselben Annahmen möglich ist (Schubert, 1968a). Ähnlich wird das häufige Vorliegen einer  $A2$  Korrelation der  $d$ -Elektronen dadurch gestützt, dass das Achsverhältnis  $c/a$  bei Phasen vom CuAu-Typ eine merkwürdige Abhängigkeit von der Zusammensetzung zeigt, die bei Annahme einer  $A2$  Korrelation gedeutet werden kann, und dass bei Betrachtung der Strukturen von  $B$ -Elementen, z.B. In, durch diese Annahme eine Deutung möglich wurde (Bhan & Schubert, 1969; Schubert, 1968b). Für die Rumpfelektronenkorrelation sind Kommensurabilitäten mit der Atomlage sehr wichtig, während bei der Valenzelektronenkorrelation wegen der Abdiffusion diese Kommensurabilität weniger Bedeutung besitzt. Obwohl die Aufsuchung der Rumpfelektronenkorrelation erst bei einer gewissen Kenntnis der möglichen Valenzelektronenkorrelation sinnvoll ist, erleichtert die Kenntnis der Rumpfelektronenkorrelation auch wieder die Auffindung der wirklichen Valenzelektronenkorrelationen, weil diese beiden Korrelationen sich gegenseitig verzerren. Eine nützliche Prüfung für einen Ortskorrelationsvorschlag besteht häufig bei Legierungssystemen in der Auftragung von Elektronenabständen, die aus den Vorschlägen folgen, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Molenbruch); es ergeben sich ähnlich wie beim mittleren Atomvolumen verhältnismässig glatte Kurven in Funktion der Zusammensetzung. Weitere Hinweise und Argumente für die Methode der Ortskorrelationsvorschläge bei der energetischen Deutung von Kristallstrukturen findet man in K. Über das Verhältnis des vorliegenden Modells der chemischen Bindung zur Pseudopotentialtheorie, die ebenfalls das Ziel einer Rationalisierung der Kristallstrukturen hat, kann man sagen, dass eine Störungsrechnung zwischen Eielektronenfunktionen nicht ausreicht die hier betrachteten Korrelationen zu beschreiben. Ausserdem betrachten die seither bekannten Arbeiten über Strukturklärung im Pseudopotentialmodell, soviel mir bekannt ist, nur die Valenzelektronen.

Kurz zusammengefasst sind die wesentlichen benötigten Voraussetzungen: die Quasikristallinität der Ortskorrelationen (K S. 65), die Kommensurabilität mit der Kristallstruktur (K S. 67), die Art der Beschreibung eines Ortskorrelationsvorschlags und die Beziehung zur Elektronenabzählung der Phasen (ebendort), die Möglichkeit koexistierender Ortskorrelationen (K S. 68) und ihre eventuelle Verzwilligung (K S. 69)

und Verzerrung. Die Rasterzahlen  $l_a$  usw. sind in K S. 67 definiert; die Platzzahl bezeichnen wir mit  $Z_P$  und das Elektronenangebot mit  $Z_E$  (eventuell mit Index  $V_E$ , d.h. Valenzelektronen;  $dE$ , d.h.  $d$ -Elektronen); die Typenbezeichnung von Strukturen ist in K S. 359 erläutert. Sofern nichts anderes gesagt ist, wird die Strukturaufstellung von K vorausgesetzt; in K gemachte Literaturangaben werden hier nicht wiederholt. Auch für Strukturbilder zu den besprochenen Strukturen kann K herangezogen werden.

Im vorliegenden Aufsatz soll gezeigt werden, dass sich in dem angegebenen Modell für die Bindung eine vereinheitlichende Ansicht von  $TB_2$  und verwandten Strukturen finden lässt. Dabei mögen die leichten  $B^L$ -Elemente wie C, N, O und die schweren  $T^S$ -Elemente wie Th, U als Komponenten ausser Betracht bleiben. (Die leicht verständlichen Spezifizierungen der Bezeichnung der Elemente sind in K S. 29 erklärt.) Eine kurze Zusammenfassung des Erscheinungsbildes der  $TB_2$  Phasen findet man in K S. 329, einen weiteren Überblick über  $T-B^3 \dots^4$  Phasen findet man bei Nowotny (1963) und über  $T-B^5 \dots^6$  Phasen bei Hulliger (1968).

#### TiAl<sub>3</sub>- und MoSi<sub>2</sub>-Familie

Zur Struktur von  $\text{TiAl}_3$  gibt es eine Familie homöotyp-quasihomologer Strukturen (K S. 91 f); alle haben eine vieratomige quasikubische Unterstrukturzelle und mithin ein auf diese Zelle bezogenes Unterstrukturachsenverhältnis  $(c/a)_U$ . Es wurde gezeigt, dass dieses von der Aussenelektronenkonzentration (K S. 31) so abhängt, dass eine  $A1$  Korrelation der Aussenelektronen angenommen werden kann, deren mittlerer Abstand  $d_{A1}$  sich aus dem  $a$  Gittervektor gemäss der Gleichung  $a/2 = d_{A1}$  ergibt. Lässt man diese Kommensurabilität konstant und variiert entsprechend der Aussenelektronenzahl in der Zelle die Rasterzahl  $l_c$  der zur Zellbasis  $a_1, a_2$  parallelen Elektronenschichten und stapelt diese Schichten in  $A1$  Art, so gelangt man zu einem erwarteten Achsverhältnis  $c/a$  der Struktur, das das beobachtete recht gut wiedergibt (Raman & Schubert, 1965). Aus dem Unterschied zwischen dem erwarteten und dem beobachteten Achsverhältnis wurde der Schluss gezogen, dass etwa 1 Elektron je  $T$ -Atom nicht zu der genannten  $A1$  Korrelation gehört (Schubert, 1962). Man kann annehmen, dass dieses Elektron in der Nähe eines  $T$ -Atoms in die  $A1$ -Korrelation  $B1$ -artig eingelagert ist. Diese Einlagerung erklärt die seither unverständliche Tatsache, dass  $\text{VAl}_3$  zu  $\text{TiAl}_3$  isotyp ist; und sie gibt auch ein weiteres mögliches Argument für die Abweichung des  $(c/a)_U$  von dem auf Grund einer  $A1$  Korrelation erwarteten Wert.

Nach dieser Bemerkung kann man für die verwandte  $Q^{2,4}$  Struktur des  $\text{ZrSi}_2$  (K S. 92) anstelle der Korrelation  $(|a| + |c|)/4 = d_{A1} \quad l_b = 12$  ( $a, c$  = kleine Gittervektoren,  $b$  = grosser Gittervektor von  $\text{ZrSi}_2$ ,  $d_{A1}$  = Elektronenabstand in der  $A1$ -Korrelation,  $l_b$  = Zahl der zu  $a, c$  parallelen Elektronenebenen je Zelle) auch die Korrelation  $(|a| + |c|)/4 = d_{A1} \quad l_b = 10$  annehmen, und

die Nachprüfung zeigt, dass diese Korrelation eine bemerkenswerte Kommensurabilität zur Zr-Lage aufweist. Da die Zahl der *A1*-Plätze  $Z_P=40$  ist, müssen zwei Elektronen je Zr Atom *B1*-artig in die *A1* Korrelation eingelagert werden. Diese hohe Umgebung der Zr mit Elektronenplätzen kann gedeutet werden als Absorption von Elektronen durch die *T*-Atome. – In einer gedachten Struktur 'ZrSi<sub>3</sub>(TiAl<sub>3</sub>-Typ)' würden 24 Valenzelektronen der Si liegen, von denen 4 absorbiert würden, sodass 28 AussenElektronen eine *A1* Korrelation besetzen würden; da diese Zahl nach den Regeln K S. 99 zu gross für eine TiAl<sub>3</sub>-Struktur ist, kann eine solche Struktur im System Zr–Si nicht stabil sein. Bei dem höheren Zr-Gehalt des ZrSi<sub>2</sub> werden mehr Valenzelektronen absorbiert und die Korrelation nähert sich mehr dem TiAl<sub>3</sub>-Fall. Wegen des höheren Zr Gehaltes müssen sich bei der Cu-Unterstruktur Zr-Ketten ausbilden. Da zwischen zwei Zr die durch eine Si-Schicht parallel *a*, *c* getrennt sind etwa 3 Elektronenschichten parallel *a*, *c* befinden, muss nach den genannten Regeln eine TiAl<sub>3</sub>-Stapelung stattfinden wie es tatsächlich beobachtet wird. – Bei TiSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub> und MoSi<sub>2</sub> (K S. 313) ist dieser Elektroneneinlagerungsprozess etwas weitergehend. Man kann z.B. für MoSi<sub>2</sub> annehmen  $a/\sqrt{2}=d_{A1}$   $l_c=4,9\approx 6$  d.h. bei idealer *A1* Korrelation käme  $l_c=4,9$ , es ist aber zu vermuten dass  $l_c=6$ , so dass damit eine tetragonal komprimierte *A1*-Korrelation vorgeschlagen wird, die 12 Valenzelektronen aufnimmt, sodass je Mo 8 Elektronen untergebracht werden müssen. Die *A1*-Korrelation ist in der Nähe der Mo zunächst *B1*-artig und anschliessend *A2*-artig aufzufüllen, wodurch weitere Plätze verfügbar werden. Die entstehende *A2* Korrelation ist hexagonalisiert in  $(110)_{A2}$ , was als energetisch vorteilhaft anzusehen ist, und was die Hexagonalisierung der Kristallstruktur nach sich zieht. Eine solche hexagonalisierte *A2*-Korrelation kann auch *C11*-Korrelation genannt werden; sie hat sich häufig als wahrscheinlich erwiesen (Bhan & Schubert, 1969). Nach diesen Annahmen sollte man eigentlich von einer *A1* Korrelation sprechen, die lokal zur *A2* Korrelation aufgefüllt ist. Ganz ähnlich ist nun die Lage bei Mo<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> mit den Ortskorrelationen der Valenzelektronen bzw. Rumpfelektronen  $a/3=a_{A1}$   $l_c=3$  bzw.  $a/6=a_{A2}$   $l_c=6$ ; da aber für Mo<sub>3</sub>Si aus dem metrischen Vergleich folgt  $a/2=a_{B1}$  bzw.  $a/3=a_{A2}$ , erscheint es zweckmässiger an zwei Korrelationen zu denken, die sich stark beeinflussen.

Die Verschiedenheit der Ortskorrelation in der Nähe des *T*-Atoms bei anderen Elektronenbeiträgen der *T*-Komponente (z.B. in den Phasen TiSi<sub>2</sub> und TaSi<sub>2</sub>) ist so bedeutsam, dass die Stapelfolge der hexagonalen Bauelemente [(110) bei MoSi<sub>2</sub>] geändert wird, wie Nowotny (1963) zusammenfassend berichtete. Dass der Ortskorrelationsvorschlag genau die Eigenschaften der Mn<sub>11</sub>Si<sub>18</sub>-Familie liefert, wurde früher gezeigt (Panday, Singh & Schubert, 1967) ebenso, dass er die Morphotropie FeSi<sub>2</sub> ··· CoSi<sub>2</sub> erklärt. Warum kristallisiert aber FeGe<sub>2</sub> in einer anderen Struktur als FeSi<sub>2</sub> nämlich in der CuAl<sub>2</sub>-Struktur?

### CuAl<sub>2</sub>-Familie

Die CuAl<sub>2</sub> Struktur (K S. 299) hat wegen ihrer Einfachheit und ihres häufigen Auftretens zu mancherlei Versuchen einer energetischen Deutung Anlass gegeben (vgl. K S. 299 f). Da sie auch verschiedene Varianten (K S. 315) aufweist: Leerstellenvarianten (PtPb<sub>4</sub>), Stapelvarianten [CoGe<sub>2</sub>, PdSn<sub>2</sub>, RhSn<sub>2</sub>(r)] und Leerstellen-Stapel-Varianten (PdSn<sub>3</sub>, PtSn<sub>4</sub>), muss man verlangen, dass eine Deutung der CuAl<sub>2</sub> Struktur auch Gesichtspunkte zur Deutung dieser Varianten enthält. Eine Erklärung aufgrund der Valenzelektronenkorrelation allein ist nicht wahrscheinlich, weil die Valenzelektronenkonzentration in der Vertreterabelle zu stark variiert (z.B. AuNa<sub>2</sub>, AgIn<sub>2</sub>); man muss also auch hier annehmen, dass die Ortskorrelation der Rumpfelektronen einen bedeutenden Einfluss auf die Stabilität der Struktur hat. Durch Vergleich mit der für MoSi<sub>2</sub> angenommenen Rumpfelektronenkorrelation ergibt sich für die Rumpfelektronenkorrelation von CuAl<sub>2</sub> der Vorschlag  $a/4=a_{A2}$   $c/4=c_{A2}$ , der mit dem Vorschlag für Cu verträglich ist (Bhan & Schubert, 1969). Die Abweichung der Elementarzelle von der kubischen Symmetrie ist auch hier so gross, dass die  $(110)_{A2}$ -Ebene hexagonalisiert wird womit ein Cu von 10 Plätzen der Rumpfelektronenkorrelation umgeben sein kann; die Zahl der Plätze je Verbindungseinheit ist 32, sodass in einem Vertreter wie AuPb<sub>2</sub>, bei dem eine starke korrelative Beziehung zwischen den *d*-Elektronen des Au und des Pb wahrscheinlich ist, die *d*-Elektronen beider Komponenten korreliert werden können; andererseits ist es möglich (was z.B. für die Phase CuAl<sub>2</sub> naheliegt), dass sich Korrelationsstränge längs der *T*-Ketten ausbilden und die Rumpf-Elektronen der *B*-Komponente mehr oder weniger unkorreliert sind. Man wird in Analogie zu dem Ortskorrelationsvorschlag für FeSi<sub>2</sub> (Panday *et al.*, 1967) nur die günstigen Elektronenplätze zählen und kommt auf 9 günstige Plätze je Atom für die Elektronen der *T*-Atome, wenn die Valenzelektronen unabhängig korreliert sind. Nachdem die CuAl<sub>2</sub>-Struktur stark durch die Rumpfelektronenkorrelation festgelegt wird, ist es verständlich, dass verschiedene Valenzelektronenkorrelationen mit der Struktur verträglich sind. So kann man für CuAl<sub>2</sub> annehmen  $a/2\approx c/2=a_{A1}$ ,  $Z_P=8$   $Z_{VE}=7$ ; da aber nur 9 Plätze für die *d*-Elektronen des Cu verfügbar sind, wird die Zahl 7 durch ein weiteres Cu-Elektron auf 8 erhöht. Im Gegensatz zu FeSi<sub>2</sub>, wo die *d*-Elektronen sich gleichsam freie Plätze in der Valenzelektronenkorrelation herraussuchten, ist hier eine klare Trennung der beiden Korrelationen anzunehmen. Für die Valenzelektronenkorrelation des AuNa<sub>2</sub> kommt  $a/2=a_{A2}$   $l_c=3$   $Z_P=12=Z_{VE}$ , wodurch das abnorme Achsverhältnis dieser Phase gedeutet wird. Das Auftreten der *A2* Korrelation der Valenzelektronen bei AuNa<sub>2</sub> ist sehr naturgemäss, denn Na hat in der Elementstruktur ebenfalls eine *A2* Korrelation (K S. 126). Diese energetisch günstige Korrelation wird bei CuAl<sub>2</sub> in die *A1* Korrelation überführt, weil dort 3 bis 4 Elektronen je *B*-Atom vorliegen, für die

gemäss der Struktur des Si oder Ge die  $Al$  Korrelation bevorzugt wird (K S. 181). Durch die Berücksichtigung der  $d$ -Elektronenkorrelation in  $CuAl_2$  Strukturen ist ein überzeugendes Argument für das Auftreten der  $CuAl_2$  Struktur gefunden worden.

Leerstellenvarianten treten bei Strukturfamilien auf, wenn das Valenzelektronengas in der Elementarzelle nicht genügend Plätze in einer mit der Struktur gut kommensurablen Korrelation findet; bekannte Beispiele sind der Norburysche Elektron-Atom-Substitutionprozess bei  $\gamma$ -Messing (K S. 132) und die Bradley-sche Leerstellenbildung (K S. 131). Bei den Vakantstellenvarianten des  $CuAl_2$ -Typs liegt der Fall aber nicht ganz so einfach. Es ist z.B. bekannt, dass  $PdPb_2$  vom  $CuAl_2$  Typ ist, aber 'PtPb<sub>2</sub>' nicht existiert sondern vielmehr die Leerstellenvariante  $PtPb_4$  (K S. 316). Die Phasen  $PdPb_2$  und 'PtPb<sub>2</sub>' wären homolog, sodass die Valenz- oder Aussenelektronenkorrelation nicht der Grund für die Nichtisotypie sein kann. Es lässt sich jedoch folgendes bemerken: Die Valenz- und Rumpfelektronenkorrelation lassen sich im einfachsten Fall als gegenseitig unkorreliert annehmen. Wenn dies der Fall ist, dann wirken die beiden Korrelationen nur als elektrische Ortspotentiale aufeinander, beeinflussen sich also nicht korrelativ. Es ist aber auch möglich, dass beide Korrelationen stärker miteinander korreliert sind. Das Extrem ist, dass die Valenzelektronenkorrelation ganz von der Rumpfelektronenkorrelation aufgenommen wird, d.h. dass die Valenzelektronen wie bei  $FeSi_2$  in das Korrelationsgitter der Rumpfelektronen eintreten. In diesem Fall, der nach der Wittigschen Regel (K S. 71) bei Pt-Pb-Legierungen wahrscheinlicher als bei Pd-Pb-Legierungen ist, reicht die Zahl der Korrelationsplätze nicht mehr aus für die  $CuAl_2$ -Struktur, und es treten Leerstellen in der Struktur auf um den Elektronenüberschuss abzubauen. Den aus obigem Ortskorrelationsvorschlag für die Rumpfelektronen folgenden 128 Plätzen stehen in  $PtPb_4$  allerdings 132 Elektronen gegenüber. Diese kleine Nichtübereinstimmung könnte jedoch durch statistisch verteilte weitere Leerstellen ausgeglichen werden. Man kann den Vorschlag auch dadurch beschreiben, dass die Valenzelektronenkorrelation sich in der genannten Weise ausbreitet und die Rumpfelektronen sich 'ankorrieren', d.h. sich in einer Weise bewegen, die eine starke Korrelation zur Bewegung der Valenzelektronen zeigt. Auf diese Weise kann man z.B. annehmen, dass nur die  $d$ -Elektronen der  $T$ -Komponente sich an die Valenzelektronen ankorrieren, aber die  $d$ -Elektronen der  $B$ -Komponente davon unabhängig bleiben. Es ist also keinesfalls so, dass alle  $d$ - und Valenzelektronen zusammengenommen werden müssen und für sie eine zur Struktur kommensurable Korrelation gesucht wird. Dieser Sachverhalt bringt die tatsächlich beobachtete und oben mit einem Beispiel belegte Auflockerung der Elektronenkriterien für das Auftreten einer Struktur gut zum Ausdruck. – Weitere Leerstellenvarianten, bei denen allerdings zugleich Stapelvariation auftritt, sind  $PdSn_3$  und  $PtSn_4$  (K S. 317). Durch das Ausfallen von

Pd- bzw. Pt-Atomen wird die Valenzelektronenkorrelation gar nicht geändert, weil diese Atome keinen Valenzelektronenbeitrag aufweisen. Es wird aber durch die schwache korrelative Wechselwirkung zu den  $d$ -Elektronen sozusagen ein Druck auf die Pd bzw. Pt ausgeübt aus der Struktur auszutreten. Die Leerstellen sind natürlich kristallographisch geordnet, weil sich die Rumpfelektronenkorrelation in der Nachbarschaft von Leerstellen verzerrt, und so eine Assoziation der Leerstellen bewirkt.

Stapelvariationen stellen sich bei Strukturfamilien (z.B. bei Überstrukturen dichtester Kugelpackungen) ein, wenn zwischen den  $l_c$ -Rasterzahlen der Atomkorrelation und der Valenzelektronenkorrelation kleine Differenzen auftreten (K S. 99); es bilden sich dann elektrostatische Dipolsysteme aus, die sich energetisch vorteilhaft anordnen. Betrachtet man bei  $FeGe_2$  und  $CoGe_2$  allein die Rumpfelektronenkorrelation, so findet man leicht heraus, dass bei Annahme einer starken Beteiligung der  $d$ -Elektronen der  $B$ -Atome im  $FeGe_2$  die  $d$ -Elektronen der  $T$ -Komponente energetisch günstig korreliert werden können, bei  $CoGe_2$  (K S. 316) aber nicht. Gleiche Argumente treffen zu auf das isotype  $Ni_2GaGe_3$  (Panday & Schubert, 1969); diese Phase scheint aber auch eine Kommunikation zwischen Valenz- und Rumpfelektronenkorrelation nahezulegen, denn die Valenzelektronenkorrelation ist hier unterbesetzt. Es erscheint nun möglich, dass die Rumpfelektronenkorrelation an einigen Stellen der Struktur stark mit der Valenzelektronenkorrelation korreliert ist, an anderen Stellen aber nicht. Nach dieser Feststellung hat man vielleicht das  $CoSn_2$  zu deuten, welches keine Verdoppelung der  $c$ -Achse zeigt. – Die Vertreter der  $CoGe_2$  Struktur haben ein höheres Unterstrukturachsverhältnis als die benachbarten Vertreter der  $CuAl_2$  Struktur, was natürlich damit zusammenhängt, dass in dieser Struktur nicht alle Ge-Schichten parallel zur quasitragonalen Basis verschränkt sind. Es ist noch nicht klar, ob zugleich mit der Vergrößerung des  $c/a$  auch die Rasterzahl  $l_c$  einer oder beider Elektronenkorrelation vergrößert wird. Ein Hinweis darauf, dass es zutrifft, scheint enthalten in dem Befund, dass das Achsverhältnis der Unterstruktur von  $Pt_{20}Pb_{72}Bi_8$  [ $PtSn_4$ -Typ, Biswas & Schubert (1969)] ein wenig grösser ist als das von  $PtPb_4$ . Andererseits gilt aber für das Endglied der Verwerfungsmöglichkeiten der  $CuAl_2$ -Struktur, die  $CaF_2$ -Struktur von  $PtSn_2$ ,  $NiSi_2$ ,  $AuAl_2$ , der Ortskorrelationsvorschlag  $a/2 = a_{A1}$   $a/4 = a_{A2}$ , der sich deuten lässt mit der Annahme, dass die  $d$ -Elektronen der  $T$  sich stark an die Valenzelektronen ankorrieren und durch ihren Platzbedarf die hohe Verwerfungsdichte gegenüber der  $CuAl_2$  Struktur erzwingen. Der Unterschied zwischen  $CuAl_2$  und  $AuAl_2$  liegt also darin, dass die Valenzelektronen der Al stärker mit den  $d$ -Elektronen der Au wechselwirken, als mit denen der Cu. Der Grund dafür muss in dem grösseren Atomradius des Au gesucht werden, das sich stärker in das Valenzelektronengitter hineindrückt.

Es ist nützlich an dieser Stelle eine Struktur zu er-

wähnen, in der die  $d$ -Elektronen der Minderheitskomponente nicht mit den Valenzelektronen der Mehrheitskomponente sondern mit deren  $d$ -Elektronen korrelativ verbunden sind: In  $CuGa_2$  (K S. 299) haben wir für die Valenzelektronen  $a = a_{A1}$   $l_c = 4$   $Z_P = 8$   $Z_E = 7$  (ein Elektronenplatz ist von Ga besetzt); und für die  $d$ -Elektronen  $a/2 = a_{A2}$   $l_c = 8$   $Z_P = 32$   $Z_E = 30$ . Der  $CaF_2$ -Typ (z.B.  $AuIn_2$ ) ist bei dieser Korrelationsart auch sehr naheliegend, da aber in ihm die Minderheitskomponente vereinzelt ist, gestattet er nicht die korrelative Wechselwirkung der Cu untereinander, umgekehrt gestattet der  $CaF_2$ -Typ eine starke korrelative Wechselwirkung der  $d$ -Elektronen der Minderheitskomponente mit den Valenzelektronen der Mehrheitskomponente. Dass die Cu untereinander gebunden sind, erkennt man an  $c/a > 2$ .

Auch die Struktur von  $Ru_3Sn_7$  (K S. 318) hat angenähert die Zusammensetzung des  $CuAl_2$  und eine enge strukturelle Verwandtschaft zu dieser Struktur. Die Vertreterabelle zeigt, dass vorwiegend  $T$  aus einer schwereren Horizontalreihe des periodischen Systems stammt als  $B$ , sodass es wahrscheinlich ist, dass die  $T$ - $d$ -Elektronen und die  $B$ -Valenzelektronen stark korreliert sind. Als Ortskorrelation liegt nahe für die Valenzelektronen  $a/3 = a_{A1}$   $Z_P = 3,86$  je  $B$ -Atom und für die  $d$ -Elektronen  $a/6 = a_{A2}$ , wobei für die  $T$ - $d$ -Elektronen 9,5 günstige Plätze offen sind. Zählt man  $7/3 \cdot 3,86 = 9$  Elektronen zu obigem Wert 9,5, so kommt man auf 18,5 Elektronen je  $T$ -Atom oder 55,5 Elektronen je Verbindungseinheit, welchem Wert nur  $Re_3As_7$  mit 56 Elektronen schwach widerspricht. Für  $Ru_3Sn_7$  ist also Absorption von Valenzelektronen durch Ru Atome wahrscheinlich; andererseits verhindert diese Absorption das Auftreten der  $CuAl_2$  Struktur.

Quasihomolog zu  $CuAl_2$  tritt auch die  $CoGa_3$ -Struktur (K S. 301) auf. Sie zeigt, wie der  $CuAl_2$ -Typ, die aus Quadraten und Rhomben zusammengesetzten  $B$ -Atom-Netze, aber die  $T$ -Atome sind anders eingelagert und zwischen den  $B$ -Netzen liegen weitere  $B$ -Atome. Für die gedachte Phase ' $CoGa_2$ ' wäre der  $CuAl_2$ -Typ nicht günstig, weil die Valenzelektronenkorrelation nicht aufgefüllt wäre. Die zusätzlich bei  $CoGa_3$  in die quadratischen Prismen eingelagerten Ga haben offenbar die Aufgabe, die Zahl der Valenzelektronen je Zelle in die Nähe des Wertes bei  $CuAl_2$  zu bringen. Allerdings kann im System Co-Ga der Wert von 16 Valenzelektronen je Basis-parallele Schicht nicht durch eine periodische  $CuAl_2$ -ähnliche Struktur erreicht werden. Fügt man aber 2 Ga zu einer Schicht hinzu, so gelangt man zu 18 Elektronen und diese Zahl kann ohne grossen Komensurabilitätsverlust durch einen Ortskorrelationsvorschlag wiedergegeben werden: Die Valenzelektronenkorrelation kann lauten  $a/3 = d_{A1}$   $l_c = 4,4 \approx 4$   $Z_P = 36 = Z_{VE}$ . Die Rumpfelektronenkorrelation scheint von ihr teilweise unabhängig zu sein und kann lauten  $a/\sqrt{18} = a_{A2}$   $l_c = 8,8 \approx 10$   $Z_P = 180$   $Z_E = 160$ . Es kann aber auch sein, dass nur die Rumpfelektronen der Co an die Valenzelektronen ankorreliert sind; in diesem Fall kann man auf  $l_c = 10$  verzichten und kann

annehmen  $l_c = 8$ . Dann wäre die Rumpfelektronenkorrelation nicht hexagonalisiert sondern im Vergleich zum kubischen Fall etwas gedehnt, während auch die Valenzelektronenkorrelation gedehnt wäre, was allerdings nicht ganz verständlich erscheint, da i.a. das Dehnungsvorzeichen der beiden Korrelationen entgegengesetzt ist.

Für die Varianten der  $CoGa_3$ -Struktur sollten ähnliche Ortskorrelationsvorschläge möglich sein. Beispielsweise ist  $PdGa_3$  (K S. 301) eine  $CuAl_2$ -Struktur, in der Cu-Plätze durch Ga-Atome besetzt sind. Man kann annehmen  $a/2 = a_{A1}$   $l_c = 6,2 \approx 8$   $Z_P = 64$   $Z_{VE} = 60$  für die Valenzelektronen, und  $a/4 = a_{C11}$   $l_c = 16$   $Z_P = 256$   $Z_E = 240$  für die  $d$ -Elektronen. Die Valenzelektronenkorrelation ist stark verzerrt, weil sie mit der hexagonalisierten Rumpfelektronenkorrelation kommensurabel ist. Die Verdoppelung der  $c$ -Achse kommt zustande, weil wegen der Art der Pd-Einlagerungen (im Gegensatz zu  $CoGa_3$ ) eine Abgleichung von Dipolmomenten möglich wird. Auch bei dieser Struktur scheint die Korrelation der Rumpfelektronen der Mehrheitskomponente ziemlich unabhängig von der Valenzelektronenkorrelation zu sein, worauf die Vertreter  $Mn_2Al_5Si_5$  und  $FeAl_3Si_2$  hinweisen (Schubert, Burkhart, Gold & Panday, 1965).

Eine weitere Variante wurde für  $PtPb_3Bi$  gefunden (Schubert *et al.*, 1968). Mit  $a/\sqrt{50} = a_{C11}$   $l_c = 6$   $Z_P = 75$   $Z_E = 67$  hat man eine gut passende Ortskorrelation für die Rumpfelektronen. Man erkennt die grosse Ähnlichkeit zu der Rumpfelektronenkorrelation im  $CuAl_2$ -Typ einerseits und im  $CoGa_3$ -Typ andererseits.

### FeAs<sub>2</sub>-Familie

Mit  $B^5$  Elementen als Mehrheitskomponente kann eine  $CuAl_2$ -Struktur entstehen, wenn die Minderheitskomponente soviel Valenzelektronen absorbiert, dass sich die genannte Al-Korrelation der Valenzelektronen ausbilden kann (z.B.  $TiSb_2$ ); anderenfalls findet man die  $FeAs_2$ (Löllingit)-Struktur, die mit den Typen  $FeS_2(r)$  (Markasit) und  $CoSb_2$  zur  $FeAs_2$ -Familie gezählt werden kann. Stellt man diese Struktur nach der Bedingung  $a > b > c$  auf, so ist durch  $b \pm c$ ,  $a$  eine mit  $CuAl_2$  und  $FeS_2$ (Pyrit) vergleichbare Zelle gegeben (K S. 343). Diese Tatsache legt nahe, dass auch die Rumpfelektronen deren Konzentration beim Übergang von  $CuAl_2$  zu  $FeAs_2$ -Familie nicht zunimmt in einer vergleichbaren Korrelation bleiben. Man kann sie hier beschreiben mit  $a/4 = c_{A2}$   $(b \pm c)/4 = a_{A2}$  also  $l_b = 4$   $l_c = 4$ . Man erkennt, dass die in  $CuAl_2$  und  $FeS_2$ (Pyrit, siehe unten) gemeinsame Ortskorrelation der Rumpfelektronen bei  $FeAs_2$  bzw. bei  $FeS_2$ (Markasit) nur noch in einer  $(110)_{A2}$ -Ebene hexagonalisiert ist. Je mehr Valenzelektronen also vorhanden sind, umso geringer ist die Hexagonalisierung. Die Änderung der Elementarzellenabmessungen gegenüber  $CuAl_2$  ist verursacht durch die höhere Valenzelektronenkonzentration, die eine andere Valenzelektronenkorrelation erzeugt. Bei einem Vorschlag für diese könnte man den

Vorschlag für  $\text{TiO}_2$  (Rutil) (K S. 277) denken, der im Markasit hexagonalisiert wäre. Im Hinblick darauf, dass  $\text{CuAl}_2$  und Pyrit genähert dieselbe Rumpfelektronenkorrelation haben, liegt es jedoch näher, für die Valenzelektronen eine geeignete angepasste Valenzelektronenkorrelation anzunehmen z.B. ebenfalls die  $B1$  Korrelation des Pyrit, die hier lautet  $a/4 = d_{B1}$  ( $b \pm c$ )/4 =  $d_{B1}$   $Z_P = 32$  und die recht niedrig besetzt sein muss. Die Annahme, dass beim Übergang  $\text{Ge} \rightarrow \text{As}$  ein Valenzelektron je Atom  $B1$ -artig in die  $A1$  Korrelation des  $\text{Ge}$  eingebaut wird, ist geläufig von den  $B$ -Element-Strukturen (K S. 187). Zunächst gibt diese Korrelation die 'kurze' Eigenschaft (K S. 341) des Markasitzweiges wieder  $a/\sqrt{3}c = 4d_{A2}/\sqrt{3}(2\sqrt{2}d_{A2}) = 0,81 < 1$ . Ferner kann man annehmen, dass diese Korrelation im  $\text{FeAs}_2$  (Löllingit)-Zweig so unterbesetzt wird, dass im wesentlichen  $c$  verkürzt wird, woraus sich die 'lange' Eigenschaft der Zellen dieses Zweiges ergäbe.

Zwischen dem Löllingit-Zweig der  $T^8B_2^5$ -Phasen und dem Markasitzweig der  $T^8B_2^6$ -Phasen tritt die  $\text{CoSb}_2$ -Struktur (Shdanow & Kusmin, 1961) (Arsenopyrit-typ) auf; die bei  $T^9B_2^5$  und  $T^8B_2^6$  gefunden wurde. Man kann annehmen, dass der Valenzelektronenkorrelation des Löllingit eine besondere Stabilität zukommt. Dann muss das zusätzliche Elektron als  $d$ -Elektron bei einem  $T$ -Atom eingelagert werden. Da aber die 8 Elektronen eines  $T^8$ -Atoms sehr symmetrisch korreliert sind, bringt das zusätzliche Elektron eine Symmetrierniedrigung, wie es beobachtet wird. Genauere Modelle für die Bindungsbeziehung liessen sich durch Studium der Raumgruppenpunktgruppen gewinnen.

Die Phasen  $TP_2$  mit  $T \approx T^9$  werden zum Teil im  $\text{FeAs}_2$ -Typ und  $\text{FeS}_2(h)$ -Typ gefunden. Während  $\text{RuP}_2$  und  $\text{OsP}_2$  noch im  $\text{FeAs}_2$ -Typ kristallisieren, treten jedoch bei  $\text{MoP}_2$  und  $\text{WP}_2$  neue Strukturen auf, z.T. weil das  $T$ -Atom zu gross für 6-Koordination wird. Wir betrachten zunächst die  $\text{OsGe}_2$ -Struktur (Weitz, Born & Hellner, 1960), die später bei  $\text{VP}_2$ ,  $\text{VAS}_2$ ,  $\text{NbP}_2$ ,  $\text{NbAs}_2$ ,  $\text{NbSb}_2$ ,  $\text{TaP}_2$ ,  $\text{TaAs}_2$ ,  $\text{TaSb}_2$ ,  $\text{MoAs}_2$ ,  $\text{WP}_2(r)$ ,  $\text{WAs}_2$  gefunden worden ist. Mit  $c/4$  und  $(2a+c)/8$  ergibt sich ein quasiaquadratisches Raster, das mit  $l_c = 2$  die Zahl  $Z_P = 32 = Z_E$  liefert; wird dieses Raster in der Nähe der  $T$ -Atome  $B1$ - und  $B2$ -artig aufgefüllt, so ergeben sich, wie man einfach nachzählt 9,5 weitere günstige Elektronenplätze für  $T$ -Elektronen. Damit kommt die Struktur in die Nähe der  $\text{CoGe}_2$ -Struktur, mit der sie im Hinblick auf die Erstkoordination verwandt ist; berücksichtigt man aber  $c/4 \cdot \sqrt{2} < b$ , d.h. eine Dehnung der Ortskorrelation der Valenzelektronen in  $c$ -Richtung, so erkennt man, dass nur 7,5 der Plätze für  $T$ -Elektronen günstig sind. Die  $\text{OsGe}_2$ -Struktur muss also als  $T$ -Elektronen-arme Abart der  $\text{CuAl}_2$ -Struktur angesehen werden. Man kann auch bemerken, dass einige der  $B$ -Atome eine solche Lage einnehmen, bei der 5 Elektronenplätze ein Atom umgeben. Die Anordnung der  $T$ -Hanteln ist vermutlich für die Quadrupolmomente der  $T$ -Atome energetisch vorteilhaft.

Für  $\text{MoP}_2$  wurde eine  $Q^{2,4}$ -Struktur gefunden (Rundqvist & Lundström, 1963), in der keine  $T$ -Han-

teln, sondern gewinkelte  $T$ -Ketten längs  $c$  auftreten, ähnlich wie in  $\text{ZrSi}_2$ . Es liegt also wieder die Erscheinung vor, dass eine steigende  $T$ -Elektronenzahl die Vereinzelung der  $T$ -Atome bewirkt. Mit  $(a \pm 2c)/2 = d_{A1}$   $l_c = 8$   $Z_P = 32$  werden gerade 4 Elektronen je P korreliert, die weiteren Elektronen werden  $B1$ -artig eingelagert, wodurch die  $B$ -Atome in unsymmetrische Lagen bezüglich des Elektronenplatz-Gitters getrieben werden und die Gesamtkorrelation von der kubischen Symmetrie entfernt wird. Für die  $T$ -Elektronen stehen ausser den  $B1$ -artigen Plätzen noch die durch  $B2$ -artige Auffüllung zu erhaltenden Plätze offen. Da von diesen bei vollbesetzter  $A1$ -Korrelation 4 Plätze in  $B1$ -artiger Auffüllung und 2 Plätze in  $B2$ -artiger Auffüllung besetzt werden, ergibt sich eine Begründung für die unterideale Länge der  $c$  Achse.

Bei  $T^4B_2^5$  findet man die  $\text{PbCl}_2$ - und die  $\text{TiAs}_2$ -Struktur. Die für diese Strukturen vorgeschlagenen Ortskorrelationen (Eberle & Schubert, 1968) passen gut zu den hier diskutierten.

### $\text{FeS}_2(h)$ -Familie

Die  $\text{FeS}_2$ (Pyrit)-Struktur (K S. 347) entspricht bei den  $T^8B_2^6$  und  $T^{10}B_2^5$  Phasen dem  $\text{CaF}_2$ -Typ der  $T^{10}B_2^4$  Phasen. Die Ortskorrelation der Valenzelektronen ergibt sich einfach durch  $B1$ -artiges Auffüllen der Valenzelektronenkorrelation in  $\text{NiSi}_2$  also  $a/4 = d_{B1}$   $Z_P = 64$   $Z_E = 48$ . Von dieser Korrelation sind 4 Plätze durch  $\text{Fe}$  zugedeckt und andere Plätze liegen energetisch ungünstig; die AussenElektronen der  $\text{Fe}$  lagern sich aber so in die  $B1$ -Korrelation ein, dass eine  $A2$ -Korrelation in der Nähe der  $\text{Fe}$  entsteht. Die Korrelation der  $\text{Fe}$ -Elektronen ist also hier nicht hexagonalisiert wie im  $\text{CuAl}_2$ -Typ des  $\text{FeGe}_2$ , wo die Hexagonalisierung durch die  $d$ -Elektronenzahl bewirkt wird. Dass der  $\text{CuAl}_2$ -Typ für  $T^8B_2^6$  nicht möglich ist, hängt wohl damit zusammen, dass eine  $B1$ -artige Auffüllung der Valenzelektronenkorrelation in  $\text{CuAl}_2$  zur Herstellung eines kubischen Achsverhältnisses beitragen müsste und die Kettenbildung der  $T$ -Atome verhindern würde, weil der minimale Elastizitätsmodul nicht mehr in  $c$ -Richtung liegt.

Aus dem Ortskorrelationsvorschlag für  $\text{FeS}_2$ (Pyrit) kann man erklären, dass i.a. für  $T^{10}$  nicht  $B^6$  sondern  $B^5$  als Komponente einer  $\text{FeS}_2$ (Pyrit)-Struktur in Frage kommt (Ausnahme  $\text{NiS}_2$  und  $\text{NiSe}_2$ ). Ist das  $T^{10}$ -Atom hinreichend gross, so ragt es in die Plätze der Valenzelektronenkorrelation herein und besetzt mit seinen  $d$ -Elektronen einige Elektronenplätze. Bei  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{NiSe}_2$ ,  $\text{PdS}_2$ ,  $\text{PdSe}_2$  müssen gegenüber  $T^{10}B_2^5$  zusätzliche Plätze besetzt werden. Diese sind bei  $\text{NiS}_2$  und  $\text{NiSe}_2$  statistisch verteilt und bei  $\text{PdS}_2$ ,  $\text{PdSe}_2$  in  $\pm a$ ,  $\pm b$ -Richtung geordnet, woraus eine tetragonale Dehnung erfolgt, weil die zusätzliche Elektronen in das Atom hereingezogen werden. Da die kubische Symmetrie der Pyritstruktur sehr niedrig ist, gibt es keine tetragonale Untergruppe, die Struktur wird also orthorhombisch. Die 'horizontale' Einlagerung wird ver-

mutlich gewählt, weil damit tiefere Quadrupolenergien zu erreichen sind. Eine andere Reaktion auf Überfüllung der Korrelation ist statistische Leerstellenbildung z.B. bei Ir<sub>1</sub>-Te<sub>2</sub> bei Aufrechterhaltung kubischer Symmetrie (Hockings & White, 1960) und geordnete Atom-Leerstellenbildung mit rhomboedrischer Verzerrung der Zelle z.B. bei Ir<sub>1</sub>-S<sub>2</sub>, IrSe<sub>2,89</sub> (Biltz *et al.*, 1937).

Besonders interessant ist die Struktur von AuSn<sub>2</sub>, die eine Valenzelektronen-arme Stapelvariante des Pyrittyps (z.B. bei PtSb<sub>2</sub>) darstellt mit  $c$  als Stapelnormale. Wie nach den Erfahrungen über Stapelvarianten der Cu<sub>3</sub>Au-Struktur (K S. 91 f) zu erwarten, ist das Achsverhältnis  $c/(a+b)$  kleiner als 1; es ist aber so viel kleiner als 1 nämlich 0,84<sub>5</sub>, dass die Rumpfelektronenkorrelation hexagonalisiert ist! Durch Eintragen der B1-Korrelation in die  $a \times b$ -Ebene (K S. 347) erkennt man die enge Verwandtschaft der Bindungsbeziehungen. Dadurch, dass ziemlich viele Plätze der B1-Korrelation von  $d$ -Elektronen besetzt sind, können Dipolmomente entstehen, welche die Verwerfung (K S. 91) erzeugen.

Eine andere Art von Stapelvariante ist das PdP<sub>2</sub> (Zachariasen, 1963). Mit  $b/4 \simeq c/4 = d_{B1}$   $l_a = 4$  erkennt man die grosse Ähnlichkeit zur FeS<sub>2</sub>( $h$ )-Struktur. Die Stapelvarianz muss aus der Besetzung der  $T$ -Elektronenplätze erklärt werden.

Dem streng an seine Homologie gebundenen CoAs<sub>3</sub>-Typ (K S. 348) kann trotz guter Kommensurabilität keine A2 Korrelation der Valenzelektronen zugeordnet werden wegen der Forderung der Übereinstimmung der Ortskorrelationsvorschläge untereinander. Mit  $a/3 = a_{A1}$  kommt  $Z_P = 108$  gegenüber  $Z_{VE} = 120$ . Da 4 Plätze der Valenzelektronenkorrelation von  $T$  zugeordnet sind, müssen 16 Valenzelektronen B1-artig eingelagert sein; dazu kommen noch 8  $d$ -Elektronen der  $T$ -Atome, die nicht in dem durch B1 + B2 Auffüllung entstehenden Hexaeder um die  $T$  Platz finden. Eine 24-zählige Punktgruppe existiert in der Tat in der Raumgruppe  $T_h^5 Im\bar{3}$  von CoAs<sub>3</sub>, sodass eine energetische vorteilhafte Unterbringung dieser Elektronen möglich ist. Man überzeugt sich leicht, dass B<sup>6-</sup>- und B<sup>4-</sup>-Komponenten energetisch unvorteilhaft für die Struktur sind, wenn man annimmt, dass die dem Co benachbarten Plätze des B1 Elektronengitters energetisch ungünstig für die Valenzelektronen sind.

### CdJ<sub>2</sub>-Familie

Bei noch höheren Valenzelektronenkonzentrationen tritt der CdJ<sub>2</sub>-Typ mit kleinem Achsverhältnis  $c/a$  auf (CoTe<sub>2</sub>( $h$ )-Zweig K S. 349). Nach dem Ortskorrelationsvorschlag für FeS<sub>2</sub>(Pyrit) folgt im vorliegenden Falle  $a/\sqrt{3} = d_{B1}/\sqrt{2}$   $l_c = 6$ , eine unverzerrte B1-Korrelation mit  $Z_P = 18$  (der gegenüber im Pyrittyp nur 16 Plätze verfügbar waren). Man erkennt leicht, dass  $T$  bei hexaedrischer Umgebung der  $B$  mit Elektronenplätzen auf einem Elektronenplatz der Valenzkorrelation liegt, womit wieder das Schema der Ankorrelation der  $d$ -Elektronen wie bei FeS<sub>2</sub>(Pyrit) gegeben ist, und Achs-

verhältnis, Atomparameter und Vertreterabelle verständlich werden. – Beim TiS<sub>2</sub>-Zweig des CdJ<sub>2</sub>-Typs (K S. 349) führt dies zu dem zunächst merkwürdig anmutenden Vorschlag  $a/\sqrt{3} = d_{B1}/\sqrt{2}$   $l_c = 7$   $Z_P = 21$   $Z_E = 16$  (vgl. K S. 352). Eine ideale B1 Korrelation führt zu  $c/a = 1,65$  und man erkennt, dass in der Tat bei homologen Phasen Werte  $c/a > 1,63$  vorherrschen; das unterideale Achsverhältnis von ZrS<sub>2</sub> hängt mit der erheblichen Grösse von Zr zusammen in der Weise, dass die Kommensurabilität der Elektronengitter in der Basis eine Dehnung der Korrelation der Elektronen der S bewirkt, der eine Kontraktion in  $c$  Richtung entspricht. Bei NbS<sub>2</sub>( $H^{2,4}$ ) kommt  $l_c = 15,2 \simeq 15$ ; der wegen Nb kleinere  $a$ -Werte dehnt die  $c$ -Achse, sodass ein höheres scheinbares  $l_c$  resultiert. Noch deutlicher ist dieser Effekt bei MoS<sub>2</sub>( $H^{2,4}$ ), wo sich  $l_c = 16,6 \simeq 16$  ergibt. – Bei dem Wert  $l_c = 7$  und B1-Korrelation ist die  $c$  Translation keine Symmetrie des Elektronengitters. Ob das zutrifft oder ob die Korrelation eine Stapelvariante von B1 ist, ist z.Z. noch nicht klar. – Wir wollen nun den Übergang von der oktaedrischen Koordination der  $B$  zu  $T$  zur trigonalprismatischen Koordination des MoS<sub>2</sub> mit der obigen Ortskorrelation der Elektronen in Verbindung bringen (plausibel machen). Wir betrachten in bekannter Weise  $A$ -,  $B$ - und  $C$ -Schichten bei Strukturen der CdJ<sub>2</sub> Familie, wobei  $B$  nicht mit der Atomart  $B$  verwechselt werden möge. Der Abstand in  $c$ -Richtung zweier  $T$ -Atomsschichten in  $A$ -Lage sei  $c_V$  (Unterstrukturgitterkonstante). Dann kann man im Falle  $l_c V = 6$  jeder  $B$ -Atomsschicht drei Elektronenschichten zuordnen. Man kann es nun als energetisch günstig ansehen, dass ein  $T$ -Elektron in die  $B$ -Achterschale passt; ferner kann man voraussetzen, dass  $T$  auf einer  $A$ -Schicht in einem Elektronenplatz liegt, weil dann die hexaedrische Umgebung der  $B$  am besten erfüllt ist. Das  $T$ -Atom in  $A$  liefert über die benachbarten  $B$  und  $C$ -Elektronen-Schichten Elektronen an die  $B$ -Atome. Dreht man nun um eine sehr einfache korrelative Bewegung auszuführen das Elektronenschichtenpaar um den durch  $T$  gehenden  $c$ -Strahl, so nähern sich die Plätze in beiden Elektronenschichten den Atomen im Falle der antiprismatischen Koordination, was energetisch günstig ist, weil beide Elektronen gleichzeitig angezogen werden; während im Falle der prismatischen Koordination eine Schicht sich den Atomen nähert und die andere sich entfernt, was energetisch ungünstig ist. Falls nun  $l_c V = 8$  (im Valenzelektronengitter), so liefert das  $T$ -Atom mehr über eine  $B$ -Elektronenschicht und über eine benachbarte um  $-3c_V/8$  verschobene  $B$ -Elektronenschicht Elektronen an die  $B$ -Atome, was, wie man leicht erkennt, für die prismatische Koordination günstig ist. Wenn nicht jede durch Translation des Elektronengitters in  $c$  Richtung herleitbare Lage gleichwahrscheinlich ist, muss man prismatische und antiprismatische Koordination in ein und derselben Kristallstruktur erwarten, was tatsächlich von Jellinek (1962) gefunden worden ist. Ähnliche Argumente lassen sich für die Stapelung der  $BTB$ -Schichten finden. – Durch die vorliegende Deutung

der Stapelvarianz einiger  $T^4 \cdots B_2^2$  Phasen wird die leichte Veränderlichkeit der Struktur mit Veränderung der Präparationsbedingung verständlich: eine kleine Schwankung der Elektronendichte, wie sie durch kleine Beimengungen erzeugt wird, ändert den Stapeltyp.

Bei der  $CdJ_2$ -Struktur erhöhen im  $TiS_2$ -Zweig  $T$ -Atome mit kleinem Elektronenabstand das Achsverhältnis  $c/a$ , weil eine der Elektronenschichten ganz von  $T$ -Elektronen ausgefüllt wird. Wird die Spannung zwischen der  $T$ - und der  $B$ -Elektronenkorrelation zu gross, so kann die durchgehende Korrelation der  $T$ -Elektronen abreißen, und gleichzeitig werden günstige Plätze frei zur Anordnung von  $d$ -Elektronen. Dieser Effekt wurde in der Tat bei  $NbTe_2$ ,  $MoTe_2(h)$  und  $WTe_2$  gefunden (Brown, 1966), wo die  $T$ -Netze parallel der  $CdJ_2$ -Basis in Streifen zerrissen sind. Da noch ein restlicher Zug längs der Streifen existiert, wird die Basis so deformiert, dass sie in Richtung der Streifen kürzer wird. Durch das Aufreißen der  $T$ -Ebenen wird die Lage der  $B$  so beeinflusst, dass sich die trigonalprismatische Koordination nicht mehr ausbildet, sondern wieder die antiprismatische Koordination entsteht. Wird die Spannung auch in den Streifen zu gross, so müssen sich Inseln ausbilden, was bei  $ReSe_2$  von Kjekshus & Alcock (1965) gefunden wurde.

Auf das gute Passen der analogen Ortskorrelationsvorschläge bei  $PdCl_2$  und  $CuCl_2$  (Schubert, 1968b) sei hier hingewiesen. Bei  $B^2$ -Kationen tritt der  $CdCl_2$ -Typ auf, für den die Ortskorrelation der Valenzelektronen wie folgt anzunehmen ist:  $a/\sqrt{3} = d_{B1}/2$   $l_c = 18$ ; je Atomschicht parallel zur Basis gibt es also 3 Elektronenschichten und mithin 9 Plätze, so dass eine praktisch vollbesetzte  $B1$  Korrelation resultiert. Mit dieser Feststellung wird es erklärlich warum sich die Kation in der  $F^1$  Anionenpackung keine kubische Anordnung auswählen. – Für die  $d$ -Elektronen der  $Cd$  kommen die Plätze in Frage, welche die  $B1$ -Würfeln zentrieren. Von diesen Plätzen sind einige energetisch ungünstig, sodass eine Beeinflussung des Achsverhältnisses der Struktur wahrscheinlich wird.

### Schlussbemerkung

Durch die Betrachtung der Ortskorrelation der Elektronen ergeben sich gegenüber den seitherigen Strukturargumenten wie Radiengesetzmässigkeiten, Jonenkrystaltheorie und Bandmodellinterpretationen neue Bedingungen für die Strukturauswahl. Insbesondere bei Kristallstrukturen, auf die durch die herkömmlichen Strukturargumenten nur wenig Licht fiel, sind die Ortskorrelationsargumente nützlich. Die induktive Aufsuchung der wirklichen Ortskorrelationen ist eine Art Strukturanalyse, die sich nicht auf Beugungsexperimente stützt, sondern auf Kenntnisse über Abmessung und Verbreitung von Kristallstrukturen. Durch die Vielzahl der bekannten Kristallstrukturen kann ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit für einen Ortskorrelationsvorschlag erwartet werden.

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel die in den  $TB_2$ -Phasen herrschenden Korrelationen zu finden und dabei einige Gesetzmässigkeiten ihres Verhaltens zu erklären. Das erhaltene Bild kann natürlich nur angenommen werden, wenn sich das benützte Ortskorrelationsmodell auch bei anderen Phasen, z.B. den  $T_1B_1$ -Phasen bewährt. Wenn ein konsistentes Bild für alle Zusammensetzungen bei  $T$ - $B$ -Phasen gewonnen ist, wird man versuchen müssen, die quasielastischen Eigenschaften der Korrelationen genauer erfassen, wobei das umfangreiche Zahlenmaterial der Strukturforchung in noch höherem Masse als bei der vorliegenden Aufgabe fruchtbar werden dürfte. Eine weitere Aufgabe liegt darin die Ortskorrelationsannahmen im Zusammenhang mit physikalischen Eigenschaften zu prüfen. Auch dafür liegt ein umfangreiches Experimentalmaterial vor. Schliesslich kann dann das Problem angegriffen werden, zu zeigen, dass für eine Phase die beobachtete Struktur energetisch günstiger als die möglichen Konkurrenzstrukturen ist.

### Literatur

- BHAN, S. & SCHUBERT, K. (1969). *J. Less-Common Metals*, **17**, 73.  
 BILTZ, W. *et al.* (1937). *Z. anorg. Chem.* **233**, 257, 282.  
 BISWAS, T. & SCHUBERT, K. (1969). *J. Less Common Metals*, **19**, 223.  
 BJERKELUND, E. & KJEKSHUS, A. (1964). *J. Less-Common Metals*, **7**, 231.  
 BROWN, B. E. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 264, 268.  
 EBERLE, D. & SCHUBERT, K. (1968). *Z. Metallk.* **59**, 306.  
 HOCKINGS, E. F. & WHITE, J. G. (1960). *J. Phys. Chem.* **64**, 1042.  
 HULLINGER, F. (1968). *Structure and Bonding*, **4**, 83.  
 JELLINEK, F. (1962). *J. Less-Common Metals*, **4**, 9.  
 KJEKSHUS, A. & ALCOCK, N. W. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 79.  
 NOWOTNY, H. (1963). In *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*. Ed. by P. A. BECK. New York: John Wiley.  
 PANDAY, P. K., SINGH, G. S. & SCHUBERT, K. (1967). *Z. Kristallogr.* **125**, 274.  
 PANDAY, P. K. & SCHUBERT, K. (1969). *J. Less-Common Metals*, **18**, 175.  
 RAMAN, A. & SCHUBERT, K. (1965). *Z. Metallk.* **56**, 99.  
 RUNDQVIST, S. & LUNDSTRÖM, T. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 37.  
 SCHUBERT, K. (1962). *Z. Metallk.* **53**, 605.  
 SCHUBERT, K. (1964). *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Berlin: Springer.  
 SCHUBERT, K. (1968a). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **91**, 575.  
 SCHUBERT, K. (1968b). *Helv. Phys. Acta*, **41**, 1155.  
 SCHUBERT, K., BURKHARDT, K., GOLD, W. & PANDAY, P. K. (1965). *Naturwissenschaften*, **52**, 301.  
 SCHUBERT, K., BHAN, S., BISWAS, T. K., FRANK, K. & PANDAY, P. K. (1968). *Naturwissenschaften*, **55**, 542.  
 SHDANOW, G. S. & KUSMIN, R. N. (1961). *Soviet Phys. Cryst.* **6**, 704.  
 SHURALEW, N. N. & SHDANOW, G. S. (1953). *J. Eksp. Teor. Fis.* **25**, 485.  
 WEITZ, G. BORN, L. & HELLNER, E. (1960). *Z. Metallk.* **51**, 238.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1253.