

Warum gibt es keine ionaren Vertreter des FeSi-Typs?

(Kurze Mitteilung)

Von

R. Fischer und J. Zemann

Aus dem Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien

(Eingegangen am 5. Juni 1972)

Der FeSi-Typ oder B-20-Typ¹⁻⁴ ist nach allen bisherigen Erfahrungen auf intermetallische Phasen beschränkt. Seit langem ist bekannt⁵, daß in diesem kubischen AB -Strukturtyp (Raumgruppe: $P 2_13$, beide Atomarten auf der Punktlage $4a$: xxx usw.) jedes Atom von sieben Nachbarn der anderen Art mit genau gleichen Abständen umgeben ist, wenn gilt: $x_A = (\sqrt[5]{5} - 1)/8 \sim 0,15451$; $x_B = -x_A$. Es entsteht so ein $A^{[7B]}B^{[7A]}$ -Strukturtyp.

Da sowohl $A^{[6B]}B^{[6A]}$ -Strukturen (NaCl-Typ), wie $A^{[8B]}B^{[8A]}$ -Strukturen (CsCl-Typ) zahlreiche ionare Vertreter haben, schien es interessant, die *Madelung*sche Zahl für den FeSi-Typ mit den oben angeführten „idealen“ Parametern zu berechnen. Bezogen auf die kleinsten d_{AB} -Abstände erhält man: $\alpha = 1,6839$. Das ist ein beträchtlich kleinerer Wert als für den NaCl-Typ ($\alpha = 1,7476$) und den CsCl-Typ ($\alpha = 1,7627$). Da in diesem „idealen“ FeSi-Typ bei gegenseitiger Berührung von A mit B und der B untereinander gilt: $r_A/r_B = \sqrt[3]{3} - 1$ (neun B — B -Kanten im AB_7 -Polyeder haben die Länge $d_{BB} = d_{AB} \cdot 2/\sqrt[3]{3}$), womit sich derselbe Radienquotient wie für den CsCl-Typ ergibt, kann man verstehen, daß der „ideale“ FeSi-Typ in Kristallen mit überwiegend ionarer Bindung wegen seiner kleinen *Madelung*schen Zahl nicht auftreten kann.

Mit $(\sqrt[5]{5} - 1)/8 < x_A = -x_B < 1/4$ erhält man Übergänge des „idealen“ FeSi-Typs zum NaCl-Typ, in denen die A sechs gleich weit entfernte B -Nachbarn haben und umgekehrt; der NaCl-Typ wird mit $x_A = -x_B = 1/4$ erreicht. Es wurden mehrere *Madelung*sche Zahlen (bezogen auf d_{AB}) für solche Modelle berechnet; sie wachsen mit zunehmendem x_A monoton (aber nicht linear) vom Wert für den „idealen“ FeSi-Typ gegen den Wert für den NaCl-Typ. Die elektrostatischen Kräfte wirken also den entsprechenden Abweichungen des NaCl-Typs in Richtung auf den FeSi-Typ entgegen; tatsächlich wurden solche Ab-

1614 R. Fischer u. a.: Warum gibt es keine ionaren Vertreter des FeSi-Typs?

weichungen trotz der sehr großen Verbreitung des NaCl-Typs bei ionaren Strukturen bisher nie beobachtet.

Die Berechnung der *Madelung*schen Zahlen erfolgte mit einem Programm des einen von uns (*R. F.*) auf einer IBM 360/44.

Literatur

- ¹ *G. Phragmén*, Jernkontorets Annaler **107**, 121 (1923).
- ² *F. Wever* und *H. Möller*, Z. Kristallogr. **75**, 362 (1930).
- ³ *L. Pauling* und *A. M. Soldate*, Acta Crystallogr. **1**, 212 (1948).
- ⁴ *K. Schubert*, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, S. 308ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1964.
- ⁵ *C. Hermann*, *O. Lohrmann* und *H. Philipp*, Strukturbericht, Band 2, 1928—1932, S. 13. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1937.