

Interessant ist eine Betrachtung der Verhältnisse beim einfach-kubischen Gitter. Man erhält:

$$\chi T = 1 + \frac{3}{T} + \frac{6}{T^2} + \frac{11}{T^3} + \frac{165}{8T^4} + \dots$$

bzw.

$$1/\chi T = 1 - \frac{3}{T} + \frac{3}{T^2} - \frac{2}{T^3} + \frac{3}{8T^4} + \dots$$

Damit ergeben sich für die Lage des Curie-Punktes folgende Werte:

1. Näherung	2. Näherung	3. Näherung	4. Näherung
$T_c = 3,0$	$-$	$2$	$1,93$

Der letzte Wert stimmt überraschend gut mit dem Wert  $T_c = 1,85$  überein, den kürzlich Weiß<sup>4,5</sup> berechnet hat in Anlehnung an die Methode von Beth<sup>6</sup> und Peierls<sup>7</sup>. Es ist daher zu vermuten, daß man aus der Opechowskischen Reihenentwicklung durch Abbrechen nach der vierten Potenz in  $1/T$  auch für andere Gittertypen einen brauchbaren Wert für die Curie-Temperatur wird erhalten können.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Hrn. Prof. W. Döring für die Anregungen und Ratschläge bei der Durchführung dieser Rechnungen herzlich zu danken.

<sup>4</sup> P. R. Weiß, Physic. Rev. **74**, 1493 [1948].

<sup>5</sup> vgl. J. H. van Vleck, Rev. mod. Physics **17**, 27 [1945].

<sup>6</sup> H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **150**, 552 [1935].

<sup>7</sup> R. Peierls, Proc. Cambridge philos. Soc. **32**, 447 [1936].

## Zur Diskussion von Kristallstrukturen<sup>1</sup>

Von Konrad Schubert

Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart

(Z. Naturforschg. **5a**, 345—346 [1950]; eingeg. am 3. April 1950)

Bei der Besprechung von Kristallstrukturen wird häufig der Begriff der homöopolaren Bindung benutzt, der aus der Theorie des Wasserstoffmoleküls stammt und auf die durch das Austauschintegral gegebene Bindungsenergie hinweisen soll. Im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit des Bandmodells bei der Strukturdiskussion<sup>2,3,4</sup> erscheint es zweckmäßig, die Gittereigenfunktionen an Stelle der Molekülfunktionen hierbei heranzuziehen. Die Ortsamplitude  $\psi$  des Bandmodells

$$\psi_k(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{x}) \exp 2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{x} = \text{Ortsvektor} \\ \mathbf{k} = \text{Wellenzahlvektor} \end{array} \right.$$

gibt nun zwar im Gitterfaktor  $\varphi(\mathbf{x})$  einen Anhalt, Gebiete bevorzugter Anwesenheitswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen in der Gitterzelle anzunehmen, jedoch fehlt ihr die Möglichkeit, allgemeine Ortskorrelationen der Valenzelektronen auszudrücken, weil sie als Einelektronen-

<sup>1</sup> Nach einem Vortrag, gehalten im Stuttgarter physikalischen Kolloquium am 19. Januar 1950.

<sup>2</sup> K. Schubert, Z. Metallkunde **38**, 349 [1947].

<sup>3</sup> K. Schubert, Z. Metallkunde **39**, 88 [1948].

<sup>4</sup> K. Schubert, Z. Metallkunde **41** [1950], im Druck.

nenfunktion notwendig Unabhängigkeit von der Verteilung der übrigen Valenzelektronen voraussetzt in dem Sinn, daß die Zweielektronenwahrscheinlichkeit ein *Produkt* aus zwei Einelektronenwahrscheinlichkeiten ist. Da die Ansätze von Mehrelektronenfunktionen im Gitter zur Zeit von Interesse sind<sup>5,6,7</sup>, ist es vielleicht nützlich in dem umfassenden Experimentalmaterial, das in Gestalt erforschter Kristallstrukturen vorliegt, nach Anhaltspunkten für eine Ortskorrelation der Valenzelektronen zu suchen. Elektronenschwärme einer bestimmten (natürlich unscharfen) Schwarmgitterstruktur werden sich nicht gleichmäßig durchs Gitter bewegen, sondern gemäß einer Wahrscheinlichkeitsamplitude. Man sollte mithin Gebiete maximaler Anwesenheitswahrscheinlichkeit in der Elementarzelle annehmen an den Orten, die von den Valenzelektronen bevorzugt benutzt werden und die zur Hauptache außerhalb der Atomrümpfe liegen. Diese Gebiete werden jedoch bei einer Fourier-Synthese nicht mehr aufgelöst, entgingen daher bislang der Aufmerksamkeit. Die ortskorrierte Elektronenbewegung findet ihr Analogon in der kooperativen Protonendiffusion in Hydroxyden, auf die man z. B. durch eine genauere Betrachtung von Hydroxydstrukturen geführt wird<sup>8</sup>.

Im folgenden seien einige Strukturbeispiele angeführt, in denen die Annahme einer starken Ortskorrelation der Valenzelektronen zu einfachen Deutungen führt.

1. Gitter mit Elektronenschwärmern im A2(W)-Typ.

a) Die Alkalimetalle und diejenigen Übergangsmetalle, welche im metallischen Zustand vermutlich nur 1 Elektron im Valenzband haben<sup>9</sup>, sind im A2(W)-Typ gebaut. Eine Überlegung von U. Dehlinger<sup>10</sup>, leicht abändernd, kann man etwa wie folgt argumentieren<sup>3</sup>. Da Elektronen gleichen Spins sich besonders stark meiden<sup>6</sup>, ist eine Schwarmstruktur im A2(W)-Typ möglich. Metalle der Valenzelektronenkonzentration 1 können ein Atomgitter bilden, das mit dem Schwarmgitter kommensurabel ist und daher einen Stabilitätsgewinn ermöglicht.

b) FeSi und mit ihm CrSi, MnSi, CoSi, RhSn, PdGa, PtGa, AuBe sind im B20-Typ gebaut, der eine erheblich verzerrte Abart des NaCl(B1)-Typ darstellt. Nimmt man auf der kürzesten Verbindungsstrecke zwischen Fe und Si ein Elektron an und wählt dieses als Ausgangspunkt eines A2(W)-Elektronengitters mit den halben Elementartranslationsvektoren des FeSi, so gelangt man zu einer plausiblen Erklärung des Typs, die keine Widersprüche zur Substanztabelle aufweist, und die gegenüber anderen Überlegungen<sup>11</sup> durchsichtiger und anschaulicher ist.

c) Die Zellen der leichten Verbindungen  $\text{SiO}_2(\text{C}9)$  und  $\text{SiF}_4(\text{D}1_2)$  sowie der metallischen Verbindungen  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{F}$  lassen sich so in Elementarkuben der Kantenlänge

<sup>5</sup> F. Bloch, Z. Physik **57**, 545 [1929].

<sup>6</sup> E. Wigner, Physic. Rev. **46**, 1002 [1934]; E. Wigner, F. Seitz, Physic. Rev. **46**, 509 [1934].

<sup>7</sup> W. Heisenberg, Z. Naturforschg. **2a**, 185 [1947].

<sup>8</sup> K. Schubert, A. Seitz, Z. anorg. allg. Chem. **256**, 226 [1948].

<sup>9</sup> R. Hoppe, Vortrag im Strukturausschuß der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Clausthal 1948.

<sup>10</sup> U. Dehlinger, Chem. Physik der Metalle und Legierungen, Leipzig, Akad. Verlagsges. 1939.

<sup>11</sup> L. Pauling, A. M. Soltate, Acta Cryst. **1**, 212 [1948].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$\approx 1,8 \text{ \AA}$  einteilen, daß alle (oder bei  $\text{SiF}_4$  die meisten) Kuben 2 Valenzelektronen enthalten.

2. Gitter mit Elektronenschwärmen im A1(Cu)- oder A3(Mg)-Typ.

a) Dem FeSi ist chemisch verwandt das CoSn, das mit FeSn, NiIn und PtTl isotyp ist. Aus dieser Reihe ist eine Valenzelektronenkonzentration von weniger als 1,5 zu entnehmen, wenn man entsprechende Annahmen über Rücktritt von Valenzelektronen in ein Band mit rumpfnäherer Ortsamplitude macht<sup>3</sup>. In der Tat gelingt es, mit 8 Elektronen in der 6-atomigen Zelle ein Elektronengitter vom A3(Mg)-Typ an plausibler Stelle in das CoSn-Gitter einzubauen.

b) Die Elementarzellen der sehr umfangreichen Klasse der Anionenpackungen<sup>3</sup> lassen sich, sofern sie kubisch sind, so in Unterwürfel aufteilen, daß jeder Würfel 4 Valenzelektronen enthält. Damit läßt sich in einfacher Weise eine dichteste Elektronenpackung [z. B. vom A1(Cu)-Typ] aufbauen. Beim B1(NaCl)-Typ hat man beispielsweise ein Elektron in der Mitte der kürzesten Na-Cl-Abstände anzunehmen sowie eines in der Mitte des  $1/8$ -Würfels der üblichen Elementarzelle. Bei dieser Annahme befinden sich sowohl die Kationen als auch die Anionen in Oktaederlücken des Elektronengitters.

c) Beim B3[ZnS(Blende)]-Gitter ist es sinnvoll, anzunehmen, daß sich alle Ionen in Tetraederlücken des Elek-

tronengitters befinden. Dadurch werden die Elektronen nicht auf den kürzesten Kation-Anionabständen lokalisiert, sondern ziemlich entfernt davon. Die durch die Fourier-Synthese gegebenen „homöoparen Elektronenbrücken“ müssen also als *Rumpfbrücken* gedeutet werden. Damit versteht man zugleich, warum bei den Ionenverbindungen AB mit B-Metall-Kationen (z. B. CuCl, CuBr, CuJ, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, alle vom B3- bzw. B4-Typ) der Zinksulfidtyp vor dem Stein-salztyp trotz Radienkriterium bevorzugt ist: Der Zink-blendetyp gestattet eine starke Wechselwirkung des d-Rumpfes, der bekanntlich zur Kohäsionsenergie der B-Elemente erheblich beiträgt, mit dem Anion.

3. Gitter, die möglicherweise primitiv kubische Elektronenschwärme besitzen, sind z. B. CsCl(B2) und CaF<sub>2</sub>(Cl).

Während die hochsymmetrischen Gitter gestatten, in einfacher Weise ein Elektronengitter anzunehmen, das der Raumgruppe genügt, kann man für unsymmetrische binäre Gitter den Satz aussprechen: Verbindungen, bei denen ein Partner in verschiedenen Valenzstufen vorkommen kann, neigen zur Bildung niedrig-symmetrischer Gitter. — Beispiele der Zusammensetzung AB sind: TlF, HgCl, SnS, HgS, TJ, NiO. Die unsymmetrischen Strukturen sind daher ein weiterer Beweis für die von der Annahme der *Unabhängigkeit* abweichende Voraussetzung einer gitterartigen Ortskorrelation der Valenzelektronen.

## B E S P R E C H U N G E N

**Einführung in die Theoretische Physik**, Bd. 4: Theorie der Wärme. (Meyers kleine Handbücher, Bd. 54/55). Von Friedrich Hund. Bibliographisches Institut VVB, Leipzig 1950. 330 S. mit 46 Abb., Preis kart. DM 5.80.

Es ist nun der 4. Band der „Einführung in die Theoretische Physik“ des Verfassers erschienen, dem schon 1945 und 1947 die Bände über Mechanik, Elektrizität und Optik vorangegangen waren. Er ist der umfangreichste geworden, was zum Teil daran liegen mag, daß hier mehrere ziemlich heterogene Gebiete (Klassische Thermodynamik — Theorie der Wärmeleitung — Statistik — Wärmestrahlung) vereinigt werden mußten; und z. Tl. darum, daß der Verf. das historisch erste Auftreten der Quantentheorie in der Wärmestrahlung, das Werk Max Plancks, etwas breiter behandelt.

Das ganze Buch ist, ebenso wie die früheren Bände, didaktisch gut aufgebaut und gibt eine gut verständliche und für den verhältnismäßig geringen Umfang recht weit reichende Einführung in das Gebiet der theoretischen Wärmelehre. Die speziell chemischen Seiten dieses Gebiets sind nur angedeutet und müssen bei Bedarf durch andere, mehr chemisch orientierte Darstellungen ergänzt werden. Am Schluß des Bändchens wird noch eine kurze historische Würdigung der wichtigsten Entwicklungslinien der Wärmelehre gegeben.

W. Brauneck, Tübingen.

**Grundlagen der Theoretischen Physik. Optik.** Von H. Falckenhagen. Verlag S. Hirzel, Stuttgart 1949. 188 S. mit 43 Abb., 8°, Preis Hln. geb. DM 12.—.

Das knapp 200 Seiten umfassende Buch ist der erste Band einer Folge, in welcher der Verf. die Grundlagen der theoretischen Physik darzustellen beabsichtigt. Es behandelt die optischen Erscheinungen, die sich vom Standpunkt der Strahlenoptik, der phänomenologischen Maxwell'schen Theorie und der Lorentzschen Elektronentheorie aus verstehen lassen. Vorgänge, für deren Verständnis die Quantentheorie erforderlich ist, wie der atomare Emissions- und Absorptionsprozeß, und speziellere Fragen von weniger grundlegender Bedeutung, wie Zerstreuung des Lichtes, elektro- und magnetooptische Erscheinungen und die strenge Theorie der Beugung, bleiben anderen Bänden vorbehalten. Andererseits ist die Elektronendynamik bewegter Medien, die mit gleicher Berechtigung auch in einem Band „Elektronendynamik“ Platz finden könnte, in den vorliegenden Band aufgenommen. Einen Überblick über Stoffauswahl und -abgrenzung geben die folgenden, den Kapitelüberschriften entnommenen Stichworte: Elektromagnetische Wellen. Reflexion und Brechung in durchsichtigen isotropen Medien. Metallocptik. Kristalloptik. Interferenz und Beugung. Dispersion und Absorption. Elektronentheorie von H. A. Lorentz. Elektronendynamik und Optik bewegter Körper. Geometrische Optik.

Kennzeichnend für die Art der Darstellung ist die Beschränkung auf einen begrenzten, fest umrissenen Problemkreis. Der Stoff wird dem Leser in gedrängter Form, aber in Gedankengang und mathematischer Beweisführung scharf formuliert und lückenlos dargeboten, so daß auch der Anfänger den Ausführungen folgen kann. Der vollständigen Behandlung eines begrenzten Stoffes gegen-