

Zur Ortskorrelation der Valenzelektronen in der Kristallchemie

Von K. SCHUBERT

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart

(Z. Naturforsch. 8a, 30—38 [1953]; eingegangen am 6. Juni 1952)

Herrn Professor Erwin Fues zum 60. Geburtstag

An einer Anzahl von Kristallstrukturbeispielen wird gezeigt, daß die früher als Strukturargument vorgeschlagene Ortskorrelation der Valenzelektronen als Hilfsmittel bei der Diskussion von Kristallstrukturen brauchbar ist.

In der Kristallstrukturkunde besitzen wir ein Erfahrungsmaterial, das großenteils der Systematisierung noch harrt. Diese Systematisierung ist deshalb von Bedeutung für die gesamte Festkörperkunde, weil es eine zur Zeit vielbenützte Methode ist, bei der Erforschung von Festkörpereigenschaften (wie z. B. Kompressibilität, Mischungsenthalpie, Suszeptibilität usw.) solche Phasen miteinander zu vergleichen, die die gleiche oder eine verwandte Kristallstruktur haben¹. Es ist also von Interesse, ordnende Gesichtspunkte für die Kristallchemie zu finden. Solche Gesichtspunkte liegen bereits vor, z. B. das sogenannte Symmetriprinzip, welches lehrt, daß eine besondere Art von Unordnung häufig zu symmetrischen Strukturen führt; oder die Prinzipien der chemischen Bindung, nach denen Atome oft mit komplettierter Achterschale in einer Verbindung vorkommen; oder das Prinzip der dichtensten Packung, welches aussagt, daß bei valenzelektronen-armen Strukturen die Atome möglichst dicht aneinanderrücken; oder die Aussagen des Bandmodells, die das Auftreten von bestimmten Kristallstrukturen und Verzerrungen verständlich machen. Da diese Aussagen keine Kriterien sind, aus denen die Kristallchemie abzuleiten ist, kann man sie *Strukturargumente* nennen: sie helfen uns bei der Ordnung der Erfahrung, d. h. bei der Diskussion von Kristallstrukturen, und geben Hinweise für neu anzustellende Untersuchungen. Strukturargumente sind nicht nur für die Systematisierung, sondern auch für die Gewinnung der Erfahrung bedeutungsvoll. Manche röntgenographische

Strukturbestimmung hat nur deshalb nicht zu Ende geführt werden können, weil die Menge der Strukturmöglichkeiten durch Strukturargumente nicht genügend eingeengt werden konnte. — Wenn für jede Phase und Morphotropie hinreichende Strukturargumente vorhanden sind, dann besitzen wir ein natürliches System der Kristallstrukturen.

Auf die Bedeutung eines neuen, noch nicht systematisch benutzten Strukturarguments, das auch für die übrige Festkörperkunde von Interesse ist, wurde in einer früheren Mitteilung² an Hand einer Anzahl von Strukturbeispielen hingewiesen, nämlich auf die Tatsache der Ortskorrelation der Valenzelektronen (OKV). Dies ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, in deren Argument die Orte der Valenzelektronen stehen. Annahmen über die Konfigurationswahrscheinlichkeit (OKV) bilden eine Vorstufe für Annahmen über die Konfigurationswahrscheinlichkeits-Amplitude (Ortsamplitude) der Valenzelektronen, die letztlich das strukturelle Sein beherrscht. — Nach Wigner und Seitz hat z. B. die OKV eines verdünnten Elektronengases einen besonders großen Wert, wenn die Elektronen gitterartig nach dem B2-Typ verteilt sind, wobei die beiden Punktlagen von Elektronen verschiedenen Spins besetzt sind. Wir wollen der Kürze halber sagen, es liege eine B2-OKV vor. — Der Gedanke der OKV liegt eigentlich nahe, und es ist merkwürdig, daß bei kristallchemischen Überlegungen bis jetzt kein systematischer Gebrauch von ihm gemacht worden ist. Offenbar wurde man von dem Gedanken geleitet, daß die Elektronenkonfigurationsmodelle,

¹ Die der kristallchemischen Systematik zugrunde liegende Frage, warum eine gegebene Phase ihre Struktur hat (*Strukturfrage*), ist erheblich weniger weitgehend als die Frage der Valenzlehre, ob eine Phase in einem Mischsystem auftritt oder nicht (*Phasenfrage*).

Andererseits liefert die Strukturlehre der Chemie neue Valenzargumente, sie ist also ein Hilfsmittel zur Lösung der Phasenfrage.

² K. Schubert, Z. Naturforsch. 5a, 345 [1950].



die am Anfang der Quantentheorie standen, sich nicht als fruchtbar erwiesen haben. Ferner nahm man häufig an, die bisher in der Metalltheorie leistungsfähigste Näherung, das Bandmodell der Elektronentheorie, verlange, daß die Valenzelektronen ganz gleichmäßig im Raum verteilt sein sollten. Man erkennt jedoch leicht, daß eine OKV in keinem Widerspruch zum Bandmodell steht, sondern eine höhere Näherung eines Metallmodells darstellt. Es ist daher naheliegend, den Begriff der OKV als Ergänzung zu den Aussagen des Bandmodells und der übrigen Strukturargumente zu benutzen, d. h. ihn selbst als Strukturargument heranzuziehen. — Es ist oft zweckmäßig, einzelne Vorkommnisse im Reich der Kristallstrukturen den verschiedenen Strukturargumenten zuzuordnen, d. h. von „Band(modell)-bedingten“ oder „Korrelations-bedingten“ Strukturen usw. zu sprechen, ebenso wie man von ionicen und metallischen Strukturen spricht. Bandstruktur und Ortskorrelation fassen wir als *Elektronenstruktur* der Phase zusammen.

Man kann das OKV-Strukturargument auch in Form einer empirischen Regel aussprechen:

„Es gibt (eine bemerkenswert große Anzahl von) Kristallstrukturen, in denen sich ein (unscharfes) Valenzelektronengitter annehmen läßt mit folgenden Eigenschaften:

1. Das VE-Gitter hat eine einfache Struktur (z. B. A2 bzw. B2 oder A1, A3, oder kubisch primitiv, oder A2 mit Lücken), so daß seine potentielle Energie niedrig ist.
2. Die Elektronen des VE-Gitters kommen den Kernen des Atomgitters höchstens auf einen Abstand nahe, der dem Radius der Valenzschale des Atoms entspricht. Fällt ein Punkt des Elektronengitters in einen Atomrumpf, so bleibt er unbesetzt.
3. Ebenso wie die Ortskorrelation der Atome im Gitter temperaturabhängig ist, kann auch die OKV temperaturabhängig sein³. Man kann z. B. der Anschaulichkeit halber von „kristalliner“ und „flüssiger“ OKV sprechen⁴.“

Die OKV wird energetisch i. allg. erst bedeutungs-

voll, wenn eine gewisse Valenzelektronenkonzentration (VEK), etwa 1,5, überstiegen wird. Wir werden jedoch bei einer VEK von 1,5 schon Strukturen finden, in denen die OKV von Einfluß ist. Man kann jedoch bei den vorwiegend bandbedingten Strukturen i. allg. eine flüssige OKV voraussetzen.

Es hat den Anschein, daß die Anwesenheit eines Partners mit einer Atomnummer kleiner als 18 das Auftreten von OKV-Strukturen begünstigt. Der von Rumpf-Elektronen freie Valenzschalenraum ist hier offenbar größer als bei Atomen, die d-Elektronen enthalten.

Der Begriff der OKV hat Ähnlichkeit mit dem Begriff der homöopolaren Bindung und ist in gewisser Weise eine physikalisch begründete Weiterbildung der Lewis'schen Valenzsymbolik. Homöopolare Bindung und OKV besitzen jedoch verschiedene Herkunft: Während die „homöopolare Bindung“ aus der Theorie des Wasserstoffmoleküls stammt, kommt die OKV aus der Theorie des Elektronengases im Kristall. Ein weiterer Unterschied ist der, daß die „homöopolare Bindung“ viel mit dem Gedanken der Oktettkomplettierung arbeitet, wogegen sich die OKV darüber hinaus besonders bewährt bei nicht komplettierten Phasen, d. h. in der Metallchemie. Der Begriff der homöopolaren Bindung ist hier vorwiegend qualitativ gebraucht worden⁵, d. h. man begnügte sich häufig mit allgemeinen Feststellungen daß „einer Struktur ein teilweise homöopolarer Charakter zukäme“. Dagegen hat die Vorstellung der OKV bereits einige merkwürdige Kristallstrukturen einzuordnen gelehrt⁶⁻⁹, die zwar zum Teil schon lange bekannt sind, jedoch in den Büchern über Kristallchemie nur kurz oder gar nicht besprochen werden, weil ihre Verwandtschaftsbeziehungen mit Hilfe des Modells der homöopolaren Bindung nicht durchschaut worden waren. Es wird natürlich vom OKV-Argument nicht angenommen, daß es überall zum Erfolg führt, sondern nur, daß es in einigen Fällen bei der Systematisierung der Kristallstrukturen mithilft, wo man bisher keine Argumente hatte. Es ist der Zweck dieser Mitteilung, weitere Beispiele, in denen die OKV von Bedeutung ist, zu diskutieren.

terem Beispiel führen jedoch „homöopolare Bindung“ und „OKV“ zu verschiedenen Aussagen (vgl. l. c.²).

³ K. Schubert u. H. Fricke, Z. Naturforschg. **6a**, 781 [1951].

⁴ Die flüssige OKV ist eng verwandt mit der „freien Rotation der Ladungen“ von U. Dehlinger [vgl. z. B. Chem. Physik der Metalle und Legierungen, Leipzig 1939 (AVG)].

⁵ Abgesehen von den neuen Überlegungen von L. Pauling und abgesehen vom Diamantgitter: bei letz-

⁶ K. Schubert, Z. Metallkunde **41**, 417 [1950].

⁷ K. Schubert, Chimia **6**, 120 [1952].

⁸ H. Pfisterer u. K. Schubert, Z. Metallkunde **41**, 358 [1950].

⁹ K. Schubert u. K. Anderko, Z. Metallkunde **42**, 321 [1951].

Abarten des ZnS(B3)-Typs

Wir knüpfen an den Vorschlag an², daß im ZnS(B3)-Typ jedes Atom von einem Elektronentetraeder einer Elektronen-A1-Packung umhüllt ist, und zwar so, daß die Elektronen den kürzesten Atomabständen möglichst stark ausweichen, und daß im NaCl(B1)-Typ jedes Atom von einem Elektronenoktaeder einer Elektronen-A1-Packung umgeben wird. — Nun hat schon Goldschmidt die interessante Bemerkung gemacht, daß in morphotropen Reihen der B1(NaCl)-Typ vom B3(ZnS)-Typ häufig durch den B4(Wurtzit)-Typ getrennt wird¹⁰. Diese Beziehung wird jetzt verständlicher, wenn wir bedenken, daß im B4-Typ die Partner teils in Oktaeder- und teils in Tetraederlücken liegen müssen, wenn wir ein der Translationsgruppe des Kristalls genügendes Elektronengitter aufbauen wollen (vgl. Abb. 1). Es ist also durch die OKV-Annahme ein Strukturargument für obige merkwürdige Morphotropieerscheinung gegeben.

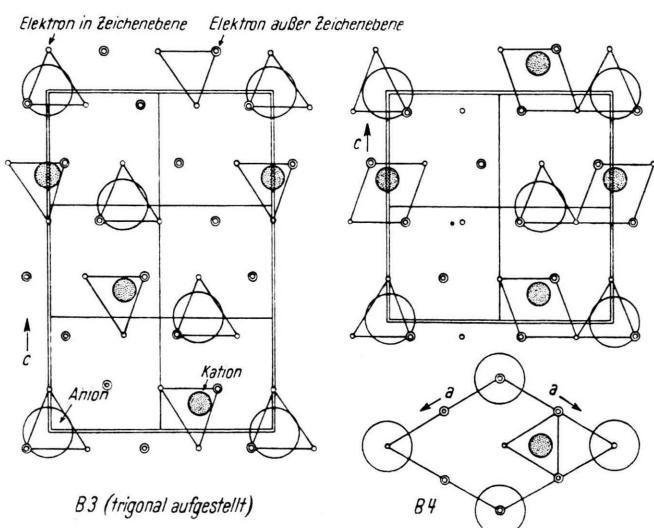


Abb. 1. OKV im B3- und B4-Typ.

Die OKV liefert auch bei komplizierten Abarten des B3-Typs Strukturargumente.

Die B17-Struktur¹¹ des PtS und PdO läßt sich nämlich durch die OKV-Annahme besser verstehen.

¹⁰ z. B. CaTe(B1), MgTe(B4), BeTe(B3); CdO(B1), ZnO(B4), BeO(B4); ScN(B1), AlN(B4), BN(A9); AlN(B4), AlP(B3).

¹¹ F. A. Bannister u. M. H. Hey, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **23**, 188 [1932]; Strukturberichte der Z. Krist. (im folgenden zitiert als SB) **2**, 9.

¹² L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. Jthaka N.Y. 1939.

Bisher nahm man an, daß das Pt im PtS vier planare Bindungsstriche entwickle, und daß diese Bindungen sich fortlaufend polymerisieren (vgl. z. B. ¹², ¹³). Abgesehen von dem allgemeinen Einwand² gegen die Benützung von Molekulareigenfunktionen im Kristall, ist zu bemerken, daß diese Deutung nicht das Verständnis von chemisch verwandten Phasen nach sich zog, was jedoch bei der jetzt vorzuschlagenden Deutung der Fall ist. — Wir erinnern uns, daß die dem PtS nahestehende Verbindung HgS eine B3-Modifikation hat. Stellen wir uns nun vor, daß die Einfügung eines S-Atoms in eine Hg-(A1)-Tetraederlücke, die zum Schwerpunkt der Lücke gehörigen Elektronen *aus der Struktur vertreibt*, wenn die Elektronen auf einer Verbindungsline Hg-S liegen, so erhalten wir im Falle der PtS-Struktur, gerade die richtige Valenzelektronenzahl je Zelle, nämlich $32 - 8 = 24$. Beachtenswert ist, daß die Struktur durch die besondere Lagerung der S-Atome tetragonal um 24% gedehnt wird. Wir erkennen hieran den starken Einfluß der S-Atome. Wäre eine Dehnung um 41% möglich, so würden S-Würfel in der Struktur vorliegen¹⁴.

Der Widerspruch der vorliegenden Deutung zur herkömmlichen der „vierplanaren Bindungen des Pt²⁺“ liegt an der gleichen Stelle wie bei der Diamantstruktur²: beide Deutungen geben verschiedene Stellen an, wo Valenzelektronen im Gitter angehäuft werden. — Man könnte einwenden, daß die von Elektronen „leeren“ Pt-Tetraeder kleiner sein sollten als die mit Elektronen aufgefüllten. Ein solcher Effekt ist aber röntgenographisch möglicherweise nicht sichtbar, weil keine genügende Kohärenz in der Anordnung der ausgefüllten und nicht ausgefüllten Tetraeder vorhanden ist, oder weil die Ausfüllung zeitlich zu rasch wechselt. — Wir betrachten jetzt chemisch verwandte Phasen, für die ähnliche Strukturargumente gelten.

Das CuO¹⁵ ist in seinen Koordinationsverhältnissen dem PtS eng verwandt¹³, ¹⁶, also auch dem B3-Typ, was wegen der Verwandtschaft zu ZnO(B4) selbstverständlich ist. Es liegt also nicht wie bei Cu₂O eine A2-OKV² sondern eine A1-OKV vor. Während PtS aber tetragonal entartet ist, bildet

¹³ A. F. Wells, Structural inorganic Chemistry, Oxford 1945.

¹⁴ Das PdS, in dem der Einfluß der S-Atome offenbar noch stärker ist, hat eine kompliziertere Struktur.

¹⁵ G. Tunell, E. Posnjak u. C. I. Ksanda, Z. Krist. (A) **90**, 120 [1935]; SB **3**, 11, 239.

¹⁶ Vgl. z. B. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, New York (1948).

CuO einen monoklinen Abkömmling der B3-Familie. Während wir bei PtS annehmen, daß jedes zweite Pt vier Elektronen aus dem Elektronengitter vertreibt, müssen wir jetzt annehmen, daß jedes zweite Cu *zwei* Elektronen vertreibt, oder jedes Cu eines. Dabei wurde vernachlässigt, daß das CuO bei Zimmertemperatur etwa $\frac{1}{5}$ Lücken je Atom im d-Band hat¹⁷. Aus Abb. 2 erkennt man, daß diese

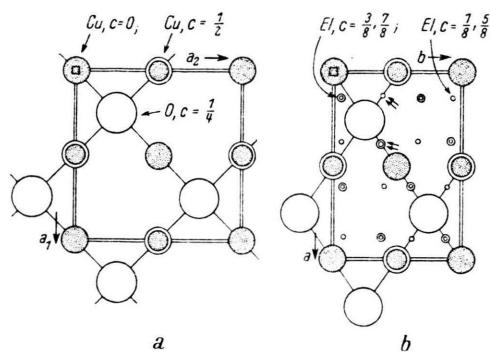


Abb. 2. Kristallstruktur des CuO. In a) ist ein unverzerrter B3-Typ gezeichnet. In b) ist daraus die CuO-Struktur hergeleitet. Man denke sich, daß die mit \rightarrow bezeichneten Elektronen in der Struktur fehlen, dann wird erstens die Kontraktion der b-Achse verständlich und zweitens die Dilatation des β -Winkels.

Annahme gestattet, die Verzerrung der Struktur gegenüber dem B3-Typ zu verstehen, für die bisher keine Strukturargumente bekannt waren. – Nebenbei sei bemerkt, daß die obige Deutung der Struktur eine Temperaturabhängigkeit der Achsverhältnisse erwarten läßt, weil nach den magnetischen Messungen¹⁷ die Löcherzahl im Cu-d-Rumpf, also auch die Valenzelektronenkonzentration temperaturabhängig ist. – Mit der obigen Verbindung hat man sich in der Halbleiterphysik eingehend befaßt. Eine frühere Annahme¹⁸, daß das Cu hier wirklich 1,0 Lücken im d-Band habe, und die geringe Suszeptibilität durch antiferromagnetische Wechselwirkung zu erklären sei, wird, soweit Verf. sieht, durch die neuere Entwicklung der Kenntnis des Antiferromagnetismus nicht gestützt. Die obige Deutung nimmt demgegenüber einen praktisch aufgefüllten

¹⁷ T. Jishiwara, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **3**, 303 [1914]; K. Honda u. T. Jishiwara, ebenda **4**, 215 [1915]; W. Klemm u. W. Schüth, Z. anorg. allg. Chem. **203**, 204 [1931].

¹⁸ H. Dressnandt, Z. Physik **115**, 369 [1940].

¹⁹ Verf. möchte Herrn Prof. W. Schottky auch an dieser Stelle für den Hinweis danken.

Cu-d-Rumpf an. Die Tatsache der Halbleitereigenschaft des CuO könnte im vorliegenden Bild vielleicht so gedeutet werden, daß das Elektronengitter im CuO zwar verzerrt, aber lückenfrei ist, wie im ZnO oder ZnS, und daß die Elektronen über Konfigurationen höherer Energie diffundieren müssen. Es darf an dieser Stelle erwähnt werden, daß Schottky schon seit 1933 bei seinen „Offenbandhalbleitern“ annahm, daß die Valenzelektronen lokal gebunden seien. Diese Vorstellung deckt sich weitgehend mit der hier vorausgesetzten Gitter-Ortskorrelation der Valenzelektronen¹⁹.

Für die Struktur des chemisch nahestehenden CuS (B18)²⁰ und des ihm isotopen CuSe²¹ ist in der Literatur an Strukturargumenten wenig bekannt. Oftedahl, der die Struktur aufklärt, gibt nur geometrische Erläuterungen, während z. B. Wells¹⁹ lediglich feststellt, daß eine komplizierte Schichtstruktur vorliegt. Strunz²² vereinigt die Struktur u. a. mit PtS unter „Weitere Strukturtypen“, enthält sich jedoch einer näheren Charakterisierung der Struktur. Wyckoff¹⁶ beschreibt geometrisch unter „Vermischte Sulfide“ das NiS, CuS und ferner GeS ohne weitere Strukturargumente. – Wenn wir das CuS nach seinen strukturellen Verwandtschaften einordnen wollen, denken wir zunächst an die einfache Struktur des ZnS. Da im CuS die Cu in erster Näherung eine A3-Punktlage besetzen, müssen wir den B18-Typ mit dem B4-Typ vergleichen. Dabei fällt auf, daß die Struktur sich aus Schichtpaketen mit je drei Cu-Schichten zusammensetzt, wobei in der mittleren Schicht eine besonders enge Berührung der Cu und S erkennbar ist. Ähnlich wie beim PtS können wir nun annehmen, daß durch die spezielle Anordnung der S-Atome dieser Schicht drei Elektronen je Elementarzelle aus einer zur c-Achse senkrechten Elektronennetzebene, wie sie im B4-Typ vorkommt, vertrieben werden. Dann kommen wir gerade auf die richtige Zahl von Elektronen in der Zelle, wenn wir beachten, daß das CuS einen verschwindenden Paramagnetismus besitzt¹⁷. Die übrigen Elektronen können wir gemäß Abb. 1 in der vom B4-Typ gewohnten Weise anordnen und erhalten so ein Argument für die Struktur. Die Morphotropie zum CuO ist wohl dadurch verursacht, daß

²⁰ Mineral Covellin; J. Oftedahl, Z. Krist. **83**, 9 [1932]; SB **2**, 10, 230 (Einkristallaufnahmen).

²¹ Mineral Klockmannit; J. W. Early, Amer. Mineralogist **34**, 435 [1949].

²² H. Strunz, Mineralog. Tabellen Leipzig 1949 (AVG).

die dichtgepackte Cu-S-Schicht aus Cu und O aufgebaut energetisch ungünstig würde.

Im System Co-S tritt bei der Zusammensetzung Co_9S_8 ein Typ auf²³, der aus einer A1-Packung der S besteht, in deren Lücken die Co eingelagert sind. Die Zelle enthält 32 S-Atome, d. h. es handelt sich um eine Abart des Spinell-Typs H1₁. Bei MgAl_2O_4 (H1₁) ist das O komplettiert, die Mg befinden sich in Tetraederlücken und die A1 in Oktaederlücken der Struktur. Nun reichen aber die Valenzelektronen von Co_9S_8 , wie man unmittelbar sieht, nicht zur Komplettierung der S aus. Wir müssen also annehmen, daß hier wie beim PtS(B17) Valenzelektronen aus dem OKV-Gitter vertrieben werden. Während in der MgAl_2O_4 (H1₁)-Zelle 256 Elektronen sind, können die 32 S nur (256–64) Elektronen beisteuern. Wir können also wieder annehmen, daß jedes zweite der 32 in Tetraederlücken befindlichen Co vier Elektronen aus der Struktur vertreibt, was in der Tat mit der eigentümlichen Geometrie der Struktur zusammenpaßt! Wir sehen also, wie unsere Annahmen gestatten, die Abweichung der Co-Einlagerung im Co_9S_8 -Typ von der im B3-Typ zu verstehen. — Bei höheren Temperaturen diffundieren die Co aus ihren S-Tetraedern heraus. Wir erhalten nun eine Struktur, in der unkomponierte Elektronenlücken vorhanden sind. Es stellt sich also (s. u.) der B8-Typ ein ($\text{CoS}(\text{H})$)²⁴. — Bei Co_3S_4 haben wir wieder einen spinellartigen Typ²⁵, der den Strukturargumenten des Co_9S_8 genügt, nur daß sich jetzt innere Verzerrungen als notwendig erweisen, um bei der Verteilung der Co auf die Lücken des S-Gitters noch alle Elektronenlücken zu kompensieren. Bei noch S-reicheren Konzentrationen ($\text{CoS}_2(\text{C}2)$) wird das Prinzip des S-A1-Gitters verlassen, weil nicht mehr genügend Co da sind, um das Gitter hinreichend weit aufzulockern. Da mehr als vier Elektronen je S da sind, entsteht ein C2-Typ, für den man eine von A1 verschiedene OKV annehmen muß (s. u.). Wir sehen, daß wir die Kristallchemie des Systems Co-S vom Standpunkt der OKV aus besser verstehen können.

Durch Lückenauffüllung gehen aus dem B3-Typ die *Fluoritgitter* hervor. Da aber der C1-Untertyp, der durch die Verbindung CaF_2 gekennzeichnet ist, eine OKV hat, die kubisch primitiv ist², bei der

²³ M. Lindquist, D. Lundquist u. A. Westgren, Svensk. kem. Tidskr. **48**, 156 [1936].

²⁴ N. Alsén, Geol. Fören. Stockholm Förh. **47**, 19 [1925]; SB **1**, 86, 132, 134; $\text{CoS}(\text{H})$ soll bedeuten Hochtemperaturmodifikation von CoS.

also die Elektronen verschiedenen Spins die Punktlagen eines B1-Gitters besetzen, können wir nur den Untertyp der durch PtSn_2 oder NiSi_2 oder Na_2S gekennzeichnet ist, bezüglich der OKV mit dem B3-Typ in Verbindung setzen. Gehen wir nun vom NiSi_2 z. B. zum paramagnetischen NiS_2 über, so ließe sich, wenn diese Verbindung im C1-Typ strukturiert wäre, keine A1-OKV mehr aufbauen. In der Tat kristallisiert diese Verbindung im C2-Typ. In diesem Typ kann man nun in plausibler Weise eine B1-OKV unterbringen, wenn man in jeden $1/8$ -Würfel der üblichen Elementarzelle konzentrisch und kosymmetrisch einen Elektronen-Würfel mit der halben Kantenlänge des $1/8$ -Würfels einträgt. Durch das in jeden $1/8$ -Würfel hereinragende S-Atom wird nun je S ein Elektron aus der Struktur vertrieben, so daß wir je Formeleinheit 14 Elektronen unterbringen können! Diese Zahl ist wieder in guter Übereinstimmung mit der Substanztabelle²⁶. Hat das Elektronengitter Lücken, die nicht durch Atomrümpe kompensiert werden, so werden wir wieder bessere Leitfähigkeiten erwarten dürfen. Sind nur etwa 10 Elektronen je Formeleinheit vorhanden, so müßte das VE-Gitter zuviel Lücken aufweisen. Es wird dann der Markasit(C18)-Typ stabil. Der diesem Typ verwandte Rutil(C4)-Typ gestattet, wie man leicht erkennt, die Annahme einer A2-OKV. Da hierbei die Elektronen den Atomkernen ziemlich nahe kommen, findet sich dieser Typ nur mit leichten Atomen als Anion im Gegensatz zu seinen orthorhombischen Verwandten C18. — Wir sehen, daß die OKV-Annahme auch bei nicht-komplettierten AB_2 -Verbindungen viele Morphotropien verstehten läßt!

Die OKV-Verhältnisse bei der B3 bzw. bei der Diamantstruktur werfen auch ein interessantes Licht auf die Struktur des *Graphits*. Diese Struktur wird häufig wie folgt gedeutet: Im Graphitnetz betätigt jedes C-Atom eine Doppelbindung und zwei Einzelbindungen, die Graphitnetze werden durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Der Abstand der van der Waals-Bindungen muß als empirische Größe eingeführt werden. — Wenn wir nun nach einem Elektronengitter im A9-Typ suchen, so bietet sich die sehr plausible Lösung von Abb. 3 dar. Die Elektronen besetzen die Punktlagen einer hexa-

²⁵ D. Lundquist u. A. Westgren, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 85 [1938].

²⁶ Vgl. z. B. F. Laves in: D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943 (Springer).

gonal dichtesten Kugelpackung von nahezu idealem Achsverhältnis. Die Atome lagern sich in Oktaederlücken ein. Dabei bleiben zwei Elektronengitterpunkte unbesetzt, so daß einerseits die Möglichkeit der Stabilität von Phasen verständlich wird, bei denen zwischen die C-Atomschichten andere hinreichend kleine Atome eingelagert werden und andererseits die Leitfähigkeit plausibel wird. Macht man sich zur Aufgabe, in analoger Weise N bzw. O und F in ein Elektronengitter einzutragen, so erkennt man die Möglichkeit, daß die Substanz leicht flüchtig ist. —

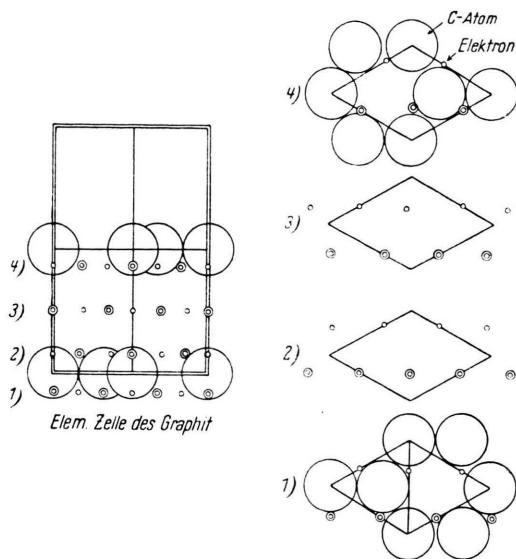


Abb. 3. Ortskorrelation in der Graphitstruktur.

Vergleich der Gitter		
	Diamant	Graphit
$V_{At}/\text{\AA}^3$	5,51	8,9
$d_{At}^{\min}/\text{\AA}$	1,54	1,42
$d_{El, El}^{\min}/\text{\AA}$	1,26	1,42
$d_{At, El}^{\min}/\text{\AA}$	0,77	0,84
$(c/a)_{El}$		1,6

d = Abstand, At = Atom, V = Volumen,
El = Elektron

²⁷ Vgl. K. Schubert, Z. Metallkunde **38**, 349 [1947].

²⁸ K. Schubert, Z. Metallkunde **43**, 1 [1952].

²⁹ W. Hofmann, Z. Metallkunde **33**, 373 [1941] (Hochtemperaturaufnahmen).

³⁰ M. Elander, G. Hägg u. A. Westgren, Ark. Kem. Mineral. Geol., Ser. B, **12**, No 1 [1935]; SB **3**, 33.

³¹ K. Schubert, Z. Metallkunde **39**, 88 [1948].

³² Daß H. Nowotny u. W. Sibert, Z. Metallkunde **33**, 391 [1941], das CuMgAs dem Cu₂Sb-Typ zuordnen konnten, ist bis jetzt kein Beweis gegen obige Behaup-

Man kann nach obiger Argumentation den Diamant als die C-Modifikation bezeichnen, bei der die Atome in Tetraederlücken einer A1-Packung von Valenzelektronen liegen und den Graphit als die Modifikation, bei der die Atome in Oktaederlücken einer A3-Packung liegen.

Abarten des NaCl(B1)-Typs

Während wir bisher Varianten des B3-Typs besprochen haben, wollen wir nun versuchen, Abarten des NaCl(B1)-Typs zu verstehen.

Wir betrachten das System Cu-Sb, das deshalb besonders interessant ist, weil es in seinem Cu-reichen Teil Strukturen hat, die aus dem Bandmodell verstanden werden können, wogegen bei weniger Cu-reichen Konzentrationen Strukturen auftreten, die nicht mehr in diesen allgemeinen Rahmen^{27, 28} hereinpassen: die Cu₃Sb (Hochtemperatur)-Phase hat eine A2-Struktur mit geordneter Verteilung der Sb-Atome²⁹. Es handelt sich aber nicht um eine Phase, bei der die Brillouin-Ebene BE(110) der Unterstruktur von der Fermi-Kugel tangiert wird, sondern wir müssen annehmen, daß BE(110) übertragen ist, und daß eine A1-OKV für die Stabilität der Struktur verantwortlich ist. Da in dem Sb-A1-Teilgitter Oktaeder- und Tetraederlücken von Cu besetzt sind, ist es verständlich, daß diese Phase bei tieferen Temperaturen nicht mehr stabil ist, sondern zerfällt und zwar in eine Cu-reichere Phase und die Phase Cu₂Sb.

Die Struktur des Cu₂Sb(C38)³⁰ läßt sich als eine Mischung aus A1-Typ und B1-Typ auffassen. Die zwei Elektronen der Cu können das Sb nicht komplettieren, so daß keine Anionenpackung³¹ möglich ist³² wie bei Cu₂Se(H)³³, wo die Se in einer A1-Packung liegen und die Cu die Oktaeder- und Tetraederlücken statistisch besetzen³⁴, oder wie beim benachbarten Cu₃Sb(H), das noch als Anionenpackung angesprochen werden kann. Das Cu₂Sb hat über das Cu₃Sb seine Verwandtschaftsbeziehung zum A2-Gitter und muß also andererseits als dessen Lückenverwandter zu den Gittern FeSi₂ (VEK = 2,3), Cu₄₅Ga₅₅ (VEK = 2,1) usw. gehörig betrachtet wer-

tung, da die Zusammensetzung und die Atomzahl je Zelle bei dieser Phase zur Zeit nicht genügend genau bekannt sind.

³³ P. Rahlfs, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 157 [1936]; SB **4**, 110, 113, 114.

³⁴ In der Tiefmodifikation ordnen sich die Cu, da aber das Cu für die Tetraederlücken offenbar zu groß ist, bleibt ein Teil der Oktaederlücken besetzt, und die Struktur verzerrt sich aus geometrischen Gründen.

den, die in früheren Arbeiten besprochen wurden^{35, 31}. Wir erkennen hier, daß die in der Metallchemie weitverbreitete Lückenbildungerscheinung oder allgemeiner die Erscheinung, daß einer niedrigen VEK ein dichtgepacktes Gitter und einer hohen VEK ein locker gepacktes Gitter entspricht^{6, 35}, weder allein auf die Taktion der Fermi-Kugel an einer Brillouin-Ebene noch allein auf die Atomradienverschiedenheit der Partner zurückgeht, sondern daß auch hier die OKV im Spiel ist. — Es ist von Interesse, daß im Cu₂Sb die Taktions-VEK²⁸ von BE(200) der primitiven Zelle [die der BE(110) der Unterstrukturzelle entspricht], etwa gleich 2,2 ist, d. h. daß auch diese Struktur zusätzlich Bandstabilisiert ist.

Eng verwandt mit der Cu₂Sb-Struktur ist die Elementstruktur des Ga⁶. Um das einzusehen, kennzeichnen wir die Cu₂Sb-Struktur durch das Symbol ldd, ldd . . ., welches locker (l) und dicht (d) gepackte Überlagerungen der Schichten senkrecht der c-Achse kennzeichnet. Dann lautet das Symbol der Ga-Struktur lddldl . . ., die Häufigkeit der locker gepackten Schichten ist also größer als im C38-Typ. In der Tat ist auch die VEK größer. Die OKV ist wieder so, daß sich in den B1-Schichten je Elementarkubus vier Elektronen aufhalten, dagegen in den A1-Schichten zwei.

Binäre Verwandte zur Ga-Struktur sind das orthorhombische CaSi³⁶ und bemerkenswerterweise das trikline Au In³⁷. — Vom geometrischen Standpunkt, nicht aber von dem der OKV, gehören zu diesen Gittern das GeS(B16)³⁸, das SnS³⁹, für das ungerechtfertigterweise ein neuer Typ eröffnet wurde, und das TiJ(B33)⁴⁰, das sich vom GeS nur darin unterscheidet, daß die NaCl-Schichten senkrecht zur längsten Achse bei TiJ durch eine flächenzentrirende Translation und bei GeS durch eine Gleitspiegelung gegeneinander verschoben werden. Auch für diese Typen lassen sich VE-Gitter angeben. — Wir sehen, wie das OKV-Strukturargument sehr verschiedenartige Typen als zusammengehörig erkennen läßt. Bemerkungen über Verwandtschaftsbeziehungen dieser Typen konnte Verf. in der Literatur nicht finden.

³⁵ K. Schubert u. H. Pfisterer, Z. Metallkunde **41**, 433 [1950].

³⁶ E. Hellner, Z. anorg. allg. Chem. **261**, 226 [1950].

³⁷ K. Schubert u. L. Härle, Z. Metallkunde, erscheint demnächst.

³⁸ W. H. Zachariasen, Physic. Rev. **40**, 917 [1932]; SB **2**, 8, 232.

Weitere Strukturen, in denen eine gitterartige OKV wahrscheinlich ist

Während wir oben gesehen haben, daß die OKV uns gewisse selten auftretende Varianten von Strukturen mit sehr großer Verbreitung verstehen lassen, wollen wir uns nunmehr davon überzeugen, daß auch Strukturen, die nicht als Abarten von häufig auftretenden Strukturen aufgefaßt werden können, durch OKV-Argumente verständlich werden.

In der Verbindung Ni₃S₂ wurde von Westgren⁴¹ ein Gitter aufgefunden, das wir als Cu₂O-Typ mit Lücken ansehen können und das, soweit Verf. sieht, sonst nicht vorkommt. Anschlußtyp gegen höhere S-Gehalte ist bei höheren Temperaturen ein B8-Typ²⁴, in dem, wie man aus der Verwandtschaft B8-B1 entnimmt, eine dem A1-Gitter ähnliche OKV herrscht⁸. Dieser Typ wandelt sich bei tieferen Temperaturen in ein ebenfalls selten auftretendes Gitter, den NiS(B13)-Typ um⁴². Wir können nun im Ni₃S₂-Gitter ein A2-Elektronengitter unterbringen: Zu diesem Zweck teilen wir die Zelle in 8 Teilkubusse und bringen in jedem Teilkubus, ausgehend von der Stelle 000 der koordinatenmäßigen Beschreibung⁴¹, zwei Elektronen unter. Wir können dann nicht 16 sondern nur 14 Elektronen in der Elementarzelle unterbringen, weil zwei El-Stellen von zwei S besetzt sind. Das gibt eine vernünftige Zahl, wenn wir beachten, daß B-Metalle in Gegenwart von leichten Elementen oft höhere Valenzelektronen-Beiträge liefern. Durch obige Ortskorrelation erhalten wir eine einleuchtende Erklärung für den Typ, da sämtliche Atome in größten Lücken des VE-Gitters untergebracht sind. Das paßt gut zu der Tatsache, daß die Anionen in Cu₂O, Ag₂S(H) und Ag₂Se(H) ein A2-Gitter bilden³³, so daß wir hier eine lückenlose A2-OKV annehmen müssen.

Das NiS hat außer seiner Hochtemperaturmodifikation vom B8-(NiAs)-Typ²⁴ noch eine Tieftemperaturmodifikation vom NiS(B17)-Typ. Um diese Polymorphie vom Standpunkt der Ortskorrelation zu verstehen, betrachten wir die für den NiAs(B8)-Typ vorgeschlagene OKV⁸, wonach nur die Flä-

³⁹ W. Hofmann, Z. Krist. (A) **92**, 161 [1935]; SB **3**, 14, 253.

⁴⁰ L. Helmholz, Z. Krist. (A) **95**, 129 [1936]; SB **4**, 6, 96.

⁴¹ A. Westgren, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 82 [1938]; SB **6**, 75.

⁴² N. H. Kolkmeijer u. A. L. Th. Moesfeld, Z. Krist. **80**, 91 [1931]; SB **2**, 6, 234.

chenmitten des zu einem As gehörigen Ni-Polyeders von Elektronen besetzt sind. Man erkennt, daß dieselbe im Falle des NiS ungünstig wird: das 6. Elektron der Formel findet keinen Platz. Es ist daher verständlich, daß das NiS(B8) bei Erstarrung der OKV eine andere Strukturmöglichkeit anstrebt. Diese findet es offenbar im B13-Typ. — Unsere Überlegung gestattet uns sofort zu verstehen, daß auch die Tiefmodifikation von CoS kein B8-Gitter sein kann²⁵, und daß wir bei FeS eine Umwandlung erwarten müssen²⁶, ebenso natürlich bei Cu₂S.

Um das einzusehen, betrachten wir zunächst allgemein die Verhältnisse im *System Cu-S*. Während Cu_{1,8}S bei höheren Temperaturen eine kubische Modifikation hat, bei der sich die S in einer A1-Punktlage befinden und die Cu teilweise statistisch die Lücken besetzen²⁴, hat Cu_{2,0}S bei höheren Temperaturen eine hexagonale Translationsgruppe $a = 3,89 \text{ \AA}$, $c/a = 1,717$ mit etwa zwei Cu₂S in der Zelle²⁵, der man wohl eine aufgefüllte B8-Struktur zuzuordnen hat²⁶. Die Verhältnisse können so gedeutet werden: beide Strukturen bauen sich auf einer dichtesten Packung der S-Atome auf. Bei Cu_{1,8}S haben wir ein vollständiges A1-Valenzelektronengitter und bei Cu₂S ein VE-Gitter, in dem so viel Lücken sind, daß sich keine kubische Struktur mehr ausbildet. Es wurde gezeigt²⁸, daß dann ein B8-Typ wahrscheinlich wird, der bei einer Valenzelektronenzahl je Zelle (VEZ) von 13 ein Achsverhältnis von 1,8 aufweist. Wir müssen hier wieder mit der VEZ statt mit der VEK rechnen, da Lückenbildung wahrscheinlich ist. Daß nun die hexagonale B8-Struktur sich umwandeln muß, erkennt man daraus, daß bestimmt mehr als 10 Valenzelektronen in der Zelle sind, der B8-Typ aber, wie oben vorgeschlagen, nur 10 energetisch günstige Plätze aufweist. Im Falle einer flüssigen OKV ist der aufgefüllte B8-Typ also noch tragbar, nicht aber bei tieferen Temperaturen. — Es zeigt sich mithin, daß uns auch hier der OKV-Begriff hilft, das Auftreten der Phasen zu verstehen.

Wir betrachten nun die den Cu-S-Phasen ver-

wandte Cu₅Si-Phase, die mit ihrer β -Mn-Struktur kein Gegenstück in Systemen wie Cu-Zn, Cu-Ga, Cu-Ge usw. hat. Zwar hatten Arrhenius und Westgren²⁷ aus der Tatsache, daß Ag₃Al zu Cu₅Si isotyp ist, geschlossen, daß die VEK 32 etwas mit der Stabilität der Struktur zu tun hat; dies ist jedoch in der Kristallchemie der intermetallischen Phasen eine sehr allgemeine Aussage³. Es liegt also die Frage nahe, in welcher Weise die VEK etwas mit der Stabilität der Phase zu tun hat. Mott und Jones²⁸ schlugen vor, daß die Brillouin-Ebenen BE(221)²⁹ und (310) für die Stabilität der Struktur von Bedeutung seien und dadurch die VEK 1,5 verständlich wurde; dennoch sind weitere Strukturargumente notwendig, um die Differenzierung zwischen A2 und A13 zu begründen. Nun sind von den bekannten β -Mn-Strukturen Cu₅Si, Ag₃Al, Au₄Al, CoZn₃ drei dem FeSi besonders ähnlich, indem sie sich aus einer Komponente mit d-Rumpf und einer Komponente mit p-Rumpf zusammensetzen. Da bei FeSi ein OKV-Strukturargument erfolgreich war², wird man auch hier nach den möglichen Ortskorrelationen fragen. Mit der VEK 1,5 erhält man 30 Elektronen je Zelle. Mit 32 Elektronen je Zelle ließe sich nun ein A1-Elektronengitter in die Elementarzelle stellen, in dem man⁵⁰ von den Stellen $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$; $\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8} \downarrow$ ausgeht. Man kommt dann zu folgenden Abständen Atomkern-Elektron:

Zentralatom	Abstand in \AA	
Mn in 8-zähliger Lage	0,70	1,70
Mn in 12-zähliger Lage	1,18	1,72

Unter diesen fällt besonders der Abstand 0,70 auf. Nun hat man auf Grund neuerer Intensitätsrechnungen an der bei tieferen Temperaturen zerfallenden Verbindung Au₄Al (A13) vorgeschlagen⁵¹, daß die Atome ohne d-Elektronen sich in die achtzählige Lage begeben. Man weiß ferner, daß sich die 3s-Elektronen dem Si auf höchstens etwa 0,7 \AA nähern

²³ H. Haraldsen, Z. Elektrochem. **45**, 370 [1939].
²⁴ T. Barth, Zbl. Mineral. Geol. Paläont., Abt. A **1926**, 284; P. Rahlfs, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 157 [1936]; SB **4**, 109.

²⁵ M. J. Buerger u. N. W. Buerger, Amer. Mineralogist **29**, 55 [1944].

²⁶ Die Tieftemperaturmodifikation „Chalcocit“ hat nach Rahlfs²³ eine große orthorhombische Zelle, die nach Buerger-Buerger²⁴ eine Überstruktur der Hochmodifikation darstellt.

²⁷ S. Arrhenius u. A. Westgren, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 66 [1931].

²⁸ N. F. Mott u. H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford (1936).

²⁹ (300) ist ausgelöscht; G. D. Preston, Philos. Mag. J. Sci. **5**, 1198 [1928].

³⁰ in der Zelle von Strukturbericht der Z. Krist. **2**, 3 [1937].

³¹ O. E. Ullner, Ark. Kem. Mineral. Geol., Ser. A **14**, No. 3 [1940].

können⁵², so daß höchstens dann, wenn ein B-Atom eine achtzählige Lage einnimmt, ein Elektron ausfiere. Die anderen Abstände sind verträglich mit den Kenntnissen über den Bau der Atome. Im Falle CoZn spielt das Co die Rolle des Al bzw. Si. Auch hier weiß man, daß wegen der unaufgefüllten d-Schale ein Valenzelektron näher an den Co-Rumpf heran kann. — Nach obigem Deutungsvorschlag ist also das β -Mn eine Struktur, in der die Valenzelektronen der Elementarzellen in einem A1-Gitter angeordnet sind und in der die 20 Atome sich in solche Punkte des VE-Gitters begeben, in denen sie sich gegenseitig möglichst wenig stören. Wir sehen, daß unsere Annahme der Ortskorrelation im β -Mn eine frühere Überlegung von Dehlinger⁴ bestätigt, wonach das A2-Gitter vor dem A13-Gitter durch eine „freie Rotation der Ladung“ oder wie wir sagen wollen durch eine nicht-gitterartige oder flüssige OKV ausgezeichnet ist. Die Struktur des β -Mn wurde bisher höchstens bei Verbindungen beobachtet, in denen ein Partner vorkommt, an den ein Valenzelektron besonders nahe heran kann. Es sei erwähnt, daß Pauling⁵³ vorschlägt, die β -Mn-Struktur könne dadurch erklärt werden, daß $\frac{2}{5}$ der Atome kleiner seien als die übrigen $\frac{3}{5}$. Diesem Vorschlag widerspricht jedoch die Bemerkung, daß die Zwischenphasen mit β -Mn-Struktur bei bestimmten Elektronenkonzentrationen und verschiedenen Komponentenkonzentrationen auftreten.

Die Struktur der benachbarten Phase Cu₄Si (genauer Cu₁₅Si₄) wurde von Morral und Westgren⁵⁴ auf Grund von Pulveraufnahmen analysiert (D8₆-Typ). In diese Zelle läßt sich⁵⁵ ein A2-Elektronengitter stellen, wenn man von den Lagen 000, $\frac{1}{4}00$, $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ausgeht. Es ergeben sich die Abstände Atomkern-Elektron,

⁵² J. Mc. Dougall, Proc. Roy. Soc. [London] **138**, 550 [1932].

⁵³ L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **69**, 542 [1947].

⁵⁴ F. R. Morral u. A. Westgren, Ark. Kem. Mineral. Geol., Ser. B **11**, Nr. 37 [1934].

⁵⁵ bezüglich der Aufstellung von Strukturbericht **3**, 62 [1937].

Zentralatom	Abstand in Å
Si	0,71
Cu in 12-zähliger Lage	1,21
Cu in 48-zähliger Lage	0,89

wobei die letzte Zahl durch Änderung der nicht sehr sicheren Parameter noch vergrößert werden könnte. Diese Abstände sind verträglich mit den Kenntnissen über den Atombau der Partner. Die Tatsache, daß bei Cu-Si(A13) eine A1-Ortskorrelation und bei Cu-Si(D8₆) eine A2-Ortskorrelation angenommen wird, könnte zunächst merkwürdig erscheinen; sie steht jedoch in gewisser Analogie zu den A1-A2-Atomgitter-Morphotropien, die in der Kristallchemie nicht selten sind. — Es zeigt sich also auch bei dieser seltenen vorkommenden Struktur, daß sich in ihr eine einfache Ortskorrelation der Valenzelektronen annehmen läßt, die als Strukturargument dienlich sein kann. Obige Minimalabstände Si-Elektronen machen es verständlich, warum weder der A13- noch der D8₆-Typ in Systemen auftritt, bei denen beide Partner einen d-Rumpf besitzen. —

Zusammenfassend kann man sagen, daß das auf die OKV gegründete Strukturargument geeignet erscheint, uns verschiedene Vorkommnisse im Bereich der Kristallstrukturen in neuem Licht sehen zu lassen. Zwar muß man bei der Untersuchung des Einflusses der OKV auf die Kristallstrukturen noch tasten und raten, so etwa, wie man bei Überlegungen über die Ortskorrelation der Atome vorgehen mußte, als es noch keine Röntgenographie gab. Aber eine solche Induktion erscheint notwendig, wenn uns die von der Röntgenographie enthüllte überraschende Vielgestaltigkeit der Kristallstrukturen nicht verwirren soll, sondern wenn wir sie überblicken wollen, um damit der Frage näher zu kommen, ob eine Phase in einem Mischsystem auftritt oder nicht auftritt.