

Die Bindung im NiAs und Fe_3C

Von H. SCHENK und U. DEHLINGER

Max-Planck-Institut für Metallforschung und Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. **11a**, 327 [1956]; eingegangen am 5. März 1956)

Im Gitter des NiAs wie in dem des Zementits Fe_3C ist jedes B-Atom von 6 A-Atomen gleichmäßig umgeben, die an den Ecken eines Prismas mit gleichseitig-dreieckiger Basis sitzen. Das hexagonale c/a bei NiAs ist doppelt so groß wie das Höhen – Seiten-Verhältnis dieses Prismas. Da beide Gitter nur dann auftreten¹, wenn bindungsfähige s- und p-Funktionen in den B-Atomen sowie d-Funktionen in den A-Atomen vorhanden sind, war zu vermuten, daß es sich um eine (metallische) Bindung mit gerichteten Atomfunktionen² handle. Daraus wurden die in die Symmetrie dieser prismatischen Koordination – die dadurch auffällt, daß das B-Atom kein Symmetriezentrum, sondern nur eine (bei Fe_3C angenäherte) Symmetrieebene enthält – hineinpassenden linearen Kombinationen der s-, p- bzw. d-Funktionen nach der gruppentheoretischen Methode aufgesucht.

Für die B-Atome fanden sich 4 orthogonale Kombinationen von s- und p-Funktionen ohne Symmetriezentren, dafür aber Symmetrieebene und resultierendes Impulsmoment³, deren Vorzugsrichtungen nach den Ecken des genannten Prismas gehen und – je nach dem Wert eines durch die genannten Bedingungen nicht vollkommen festgelegten Koeffizienten – einen Winkel zwischen 35,2 und 27,5° einschließen, was einem c/a von 1,63 bis 1,155 entspricht. In der Tat liegen sämtliche gemessenen c/a -Werte beim NiAs-Typ innerhalb dieser Grenzen.

Die A-Atome des NiAs bilden ein einfaches hexagonales Gitter, tragen also Symmetriezentren, deren gegensei-

tige Koordination durch die bekannten d-Funktionen¹ wiederzugeben ist. Für $c/a = 1,63$ sind die 8 A-Nachbarn gleich weit entfernt; daher häufen sich die empirischen c/a -Werte in der Nähe der oberen Grenze des oben-nannten Bereichs an. Für die Koordination A – A braucht man 3 d-Funktionen. Die zwei übrigen besorgen die Bindung A – B.

Das rhombische Zementitgitter kann man aus einer hypothetischen, dem NiAs ähnlichen Struktur mit prismatischer Sechserkoordination zwischen C und Fe konstruieren⁴ durch eine gegenseitige Verdrehung der nahezu unveränderten Prismen⁵, wobei die Koordinationszahl der Fe-Atome untereinander von 8 auf nahezu 12 erhöht wird. Dabei entstehen zwei strukturell verschiedene Lagen Fe_{I} und Fe_{II} . Die Fe_{I} liegen fast genau auf der Verbindungslinie zwischen einem C und einem Fe_{II} , so daß diese beiden gerichteten Bindungen durch eine d-Funktion hergestellt werden. Offenbar geht die erwähnte Verdrehung gerade soweit, bis diese Bindung „einschnappt“. Die übrigen Fe-Nachbarn liegen zum Teil nur in der Nähe der Vorzugsrichtungen der orthogonalen d-Funktionen⁶.

Vom NiAs-Typ werden also die folgenden, elektronentheoretisch begründeten Forderungen erfüllt: 1. Gerichtete, prismatische Sechserkoordination zwischen A und B. 2. Einfach hexagonales Gitter mit nahezu gleichmäßiger Achterkoordination der A-Atome.

Bei Fe_3C wird die Forderung 2 ersetzt durch: 2a. Koordinationszahl der A-Atome untereinander nahezu zwölf mit teilweise gerichteter, durch spezielle d-Funktionen vermittelte Bindung. Vermutlich genügen diese Forderungen zur eindeutigen Festlegung der Gitter.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

richtete Bindung nur durch s- und p-Elektronen besorgt wird, kein Symmetriezentrum tragen kann. Danach kommen die Oktaederlücken als Lagen der C-Atome nicht in Betracht.

⁶ Ähnlich wie beim weißen Zinn die Nachbarn in der Nähe der (s, p)-Richtungen liegen: H. SCHENK u. U. DEHLINGER, Z. Phys. **126**, 344 [1953].

BERICHTIGUNGEN

Zu E. SCHUMACHER, Altersbestimmungen von Steinmeteoriten mit der Rubidium-Strontium-Methode, Band **11a**, 206 [1956].

Auf Seite 211, linke Spalte, 8. Zeile unter Tab. 2, lies: $(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^9$ a.

Zu W. HEYWANG und M. ZERBST, Zur Bestimmung von Volumen- und Oberflächenrekombination der Ladungsträger in Halbleitern, Band **11a**, 256 [1956].

Auf Seite 257, linke Spalte, Unterschrift zu Abb. 3, erläutere: Die Koordinaten des 2. Meßpunktes auf der Kurve (0,0875; 1,7) müssen richtig lauten: (0,0625; 1,5).



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.