

stall selbst spielen bei Kristallen mäßiger Größe die weicheren Quanten die größere Rolle, die aus den untersten angeregten Energieniveaus der genannten Kerne emittiert werden. Obwohl über die unelastische Streuung von Neutronen in Jod bereits mehrere Untersuchungen vorliegen²⁻⁷, besteht gerade hinsichtlich des untersten Anregungszustandes von J^{127} keine Übereinstimmung. Umfangreiche Untersuchungen sind bei DAY⁵ beschrieben; sie zeigen einen 62 keV-Zustand als ersten Anregungszustand des J^{127} auf, während dieser in anderen Publikationen nicht vermerkt ist, z. B.^{6,7} Für das Natrium findet man übereinstimmend ein Niveau bei 0,45 MeV als ersten Anregungszustand (s. a. Anm.⁸) angegeben.

Es wurde nun mit einem Einkanaldiskriminator das γ -Spektrum im Bereich niedriger γ -Energien ausgemessen, das vorwiegend bei der unelastischen Streuung von D,D-Neutronen in einem NaJ(Tl)-Kristall von 25 mm $\phi \times 25$ mm auftritt. Abb. 1 zeigt eine solche Meßkurve. Man erkennt deutlich zwei γ -Linien, die hier zu 65 und 210 keV bestimmt wurden.

Die Energieskala wurde dabei für den hier interessierenden Energiebereich mittels der J^{131} -Strahlung von 264 keV und der von radioaktiven Tl^{204} -Präparaten emittierten Hg-K-Strahlung von etwa 78 keV geeicht.

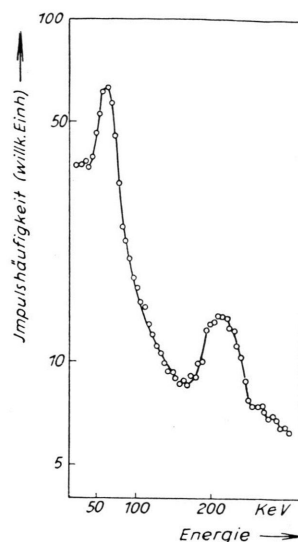


Abb. 1. γ -Spektrum von $J^{127}(n, n \gamma)$ für D,D-Neutronen bei niedrigen γ -Energien.

Der Zustand bei 65 keV ist auch von DAY et al.⁵ gefunden und dem J^{127} zugeschrieben worden. Der Zustand bei 210 keV ist schon länger bekannt. Eine γ -Linie von 140 keV trat höchstens mit einigen Prozent der Intensität der 210 keV-Linie in Erscheinung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

² R. M. KIEHN u. C. GOODMAN, Phys. Rev. **95**, 989 [1954].

³ D. A. LIND u. J. J. VAN LOEF, Phys. Rev. **99**, 621 [1955].

⁴ V. E. SCHERRER, B. A. ALLISON u. W. R. FAUST, Phys. Rev. **96**, 386 [1954].

⁵ R. B. DAY, Ber. d. Genfer Konferenz A/Conf. 8/P/581.

⁶ E. A. WOLF, Phil. Mag. (Ser. 8) **1**, 102 [1956].

⁷ I. L. MORGAN, Phys. Rev. **103**, 1031 [1956].

⁸ P. M. ENDT u. J. C. KLUYVER, Rev. Mod. Phys. **26**, 95 [1954].

Über einige Beziehungen zwischen Kristallstrukturen

I. Die chemischen Elemente

Von KONRAD SCHUBERT

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforsch. **11 a**, 920—934 [1956]; eingegangen am 28. August 1956)

In determining structures we use physical propositions in order to find a likely crystal structure. The same propositions are of value for the ordering of known structures into a natural system. The atomic radii form such a proposition. Another proposition is contained in the spatial correlation of electrons in the electron gas. The question is, whether this correlation is of influence on the crystal structure or not. To gain a first insight into this question, it is useful to know whether the crystal structures are physically compatible with a certain spatial correlation of electrons. Some qualitative rules are given to assess the physical possibility of a spatial correlation of electrons in a crystal structure. For the crystal structures of some chemical elements proposals for electron correlation are given. These proposals account for rationalities existing between some lattice constants, e. g. the axial ratios of the hexagonal close packed structures of Co and Zn. The proposals are also applicable to some binary compounds. With regard to these commensurabilities, it seems possible that the examination of the spatial correlation of electrons may lead to a better understanding of the crystal-chemical empiry.

Wir versuchen die Kristallstrukturen mit qualitativen Regeln (Strukturargumenten) zu verstehen.

So erscheint uns z. B. die A1-Struktur des Kupfers besser verständlich, weil wir wissen, daß sie eine



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 digitalized 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.

dichteste Packung gleich großer Kugeln darstellt und daß die metallische Bindung eine allseitige Anziehung gibt, welche bewirkt, daß sich die äußeren Elektronen in einem Potential von möglicher Tiefe bewegen. Ein Strukturargument, das für das Verständnis der Kristallstrukturen eine wichtige Rolle spielt, ist unsere Kenntnis über Atomradien und ihre Beeinflussung durch zweitrangige Umstände. Dieses Argument läßt sich als Aussage über die Elektronendichte im Kristallgitter auffassen. Die Elektronendichte $v(\mathbf{x})$ ist Regeln unterworfen, die u. a. in dem System der Atomradien ihren Ausdruck finden und die in einem umfassenden Bereich struktureller Erfahrung gelten. Eine weitere zur Beschreibung der Kristalle nützliche Größe ist die zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit w , je ein Elektron am Ort \mathbf{x}_1, dV_{x_1} und zugleich am Ort \mathbf{x}_2, dV_{x_2} , zu finden (dV_x = Volumenelement an der Stelle \mathbf{x}). Diese Wahrscheinlichkeit ist

$$w(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) dV_{x_1} dV_{x_2}$$

(wenn wir von den Spinvariablen absehen, d. h. über diese summieren). Sie möge Ortskorrelation der Elektronen genannt werden. Man kann sie im Dreidimensionalen darstellen, indem man \mathbf{x}_1 festhält, d. h. als Parameter betrachtet, und nur \mathbf{x}_2 variiert. Während man über die Ortskorrelation der Atome in den verschiedenen Phasen umfassende Kenntnisse hat — man kennt z. B. gasförmige, flüssige und kristalline Korrelationen —, besitzt man über die Ortskorrelation der Elektronen fast keine Kenntnisse, weil keine einfachen Experimente ausgeführt sind, welche sie verhältnismäßig einfach und hypothesenfrei liefern. Diese Tatsache verbietet natürlich nicht, daß man sich über die Ortskorrelation der Elektronen in Kristallen Gedanken macht, in der Absicht, ähnlich wie bei den Atomradien Aussagen zu erhalten, die gestatten, das Erscheinungsbild der Kristallstrukturen besser zu verstehen.

Die Ortskorrelation als Funktion von \mathbf{x}_2 ist noch von \mathbf{x}_1 abhängig. Es könnte aber sein, daß die Funktion

$$k(\mathbf{x}) = \int^V w(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}) / v(\mathbf{x}_1) \cdot dV_{x_1} / V$$

(wo V ein festes Raumgebiet sei, das die für die chemische Bindung wichtigen Stellen umfaßt, also z. B. nicht die Nachbarschaft der Atomkerne enthält) noch betrachtenswerte Eigenschaften hat. Sie ist eine gemittelte relative Ortskorrelation. Da wir uns im folgenden mit ihr allein befassen werden,

wollen wir einfach von „Ortskorrelation“ sprechen.

Daß die Ortskorrelation keine Konstante ist, ist klar wegen

$$\lim_{x \rightarrow 0} k(\mathbf{x}) = 0,$$

d. h., weil jedes Elektron einen Hof mit sich zieht, der praktisch keine weiteren Elektronen enthält. Andererseits gibt es ein hinreichend großes $\mathbf{x} = \hat{\mathbf{x}}$, den Wirkungsradius der Ortskorrelation, so daß

$$k(\mathbf{x}) \approx \text{const für } |\mathbf{x}| > |\hat{\mathbf{x}}|.$$

Wenn nämlich in der Funktion $w(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1 + \mathbf{x})$ der Vektor \mathbf{x} hinreichend groß ist, wird

$$w(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}) = v(\mathbf{x}_1) v(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}).$$

Es ist bekannt, daß der Wirkungsradius der Ortskorrelation der Atome im Falle von Flüssigkeiten klein ist, größer im Fall von stark gestörten Kristallen, besonders groß im Falle von gut ausgebildeten Kristallen und unendlich im Fall von Idealkristallen. Es ist zu vermuten, daß der Wirkungsradius der Ortskorrelation der Elektronen kleiner als der Wirkungsradius der Ortskorrelation der Atome, aber i. a. größer als eine Elementarzelle des Atomgitters ist.

Zwischen 0 und $|\hat{\mathbf{x}}|$ ist k eine nicht konstante Funktion, deren Erforschung für die Kristallchemie und damit für die gesamte Chemie von Bedeutung ist. Da experimentelle Methoden für diese Erforschung zur Zeit nicht verfügbar sind, muß der Weg beschritten werden, Annahmen (im vorliegenden Fall Ortskorrelationsvorschläge) zu untersuchen. Eine Ortskorrelation, die nahezu kugelsymmetrisch ist, nennen wir flüssig. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß die Korrelation der Elektronen in Kristallen kristallin ist, d. h. nicht flüssig, wie sie wohl sein könnte (und erst recht nicht gasförmig). Dann kann man nämlich die Korrelation vereinfachend durch ein Punktgitter darstellen, wo die Punkte die Maxima der k -Funktion bezeichnen (Elektronenplatzgitter). Das Punktgitter soll ein Anhalt für das Verhalten der Ortskorrelation im nicht konstanten Bereich sein. Da nicht jede beliebige Funktion

$$k(\mathbf{x}) \text{ mit } \lim_{x \rightarrow 0} k = 0 \text{ und } k(\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{x}) = \text{const}$$

als Ortskorrelation in der Natur vorkommt, wird auch nicht jedes beliebige Punktgitter in der Natur vorkommen. Es ist naheliegend, aus der Menge aller Punktgitter diejenigen, welche möglicherweise zu

wirklichen Ortskorrelationen gehören, durch qualitative Regeln auszusondern:

1. Wir tragen das Elektronenplatzgitter in die Struktur ein und verlangen, daß eine hinreichende Zahl von Elektronenplätzen nahe der Valenzschale der an dem Gitter beteiligten Atome liegen. Plätze des Elektronenplatzgitters, die in zu großer Nähe oder Ferne von Atomkernen liegen, werden nicht besetzt. Die Zahl der besetzten dividiert durch die Zahl der unbesetzten Plätze möge „Besetzungsverhältnis“ genannt werden. Das Besetzungsverhältnis soll i. a. zwischen 0,5 und 1,0 liegen.

2. Die elektrostatische Energie des Elektronenplatzgitters soll niedrig sein. Wir nehmen also an, daß die für das Elektronenplatzgitter berechnete elektrostatische Energie ein erster Anhalt für die energetische Vorteilhaftigkeit der Ortskorrelation ist. Die elektrostatische Energie braucht nach dieser Forderung nicht minimal zu sein, weil es auf die Gesamtenergie ankommt; aber eine zu hohe potentielle Energie gestattet keine minimale Gesamtenergie mehr. Die Elektroneutralität und Kugelgestalt der Atome sollte durch die Anordnung der besetzten Plätze nicht sehr verletzt werden. Das Elektronenplatzgitter muß nicht notwendig die Translationsgruppe der Kristallstruktur zulassen, wenngleich es häufig energetisch vorteilhaft ist, daß eine möglichst umfangreiche Untergruppe der Translationsgruppe Symmetrie des Elektronenplatzgitters ist. Sind strukturell gleichwertige Atome in verschiedener Weise von Elektronenplätzen umgeben, so sprechen wir abkürzend von einer Phasenwechselerscheinung. Das Elektronenplatzgitter muß nicht notwendig die Punktgruppe der Atome zulassen, wie man erkennt, wenn man das Gitterpotential beliebig schwach werden läßt.

3. An der Ortskorrelation sollen, entsprechend dem Schalenaufbau der Atome, vollständige Gruppen von Elektronen teilnehmen (z. B. 4s-, 4p-, 3d-Gruppe). Die Auswahlung der in Korrelationen angenommenen Elektronen nennen wir kurz Elektronenabzählung. Es können aus dem nicht teilnehmenden Rumpf Elektronen (etwa 0,5 je Atom) angeregt werden. Wenn angenommen wird, daß Elektronen, die üblicherweise nicht zu den Valenzelektronen gehören, an einer kristallinen Ortskorrelation teilnehmen, soll von Durchdringungsbindung gesprochen werden. Einige empirische Regeln über

das Auftreten von Ortskorrelationsvorschlägen mit Durchdringungsbindung wurden früher diskutiert¹.

Die Methode, die Ortskorrelation durch ein Gitter annähernd erfassen zu wollen, ist sehr vereinfacht. Überdies kann man die Ortskorrelationen zur Zeit noch nicht experimentell feststellen, vielmehr müssen sie als Vorschläge (Annahmen) eingeführt werden. Als Anhaltspunkte für einen Vorschlag können auf Grund der obigen Regeln zwei experimentelle Beziehungen zwischen den Kristallstrukturen benutzt werden sowie eine hypothetische Beziehung:

1. Die Menge aller beobachteten Vertreter (Substanztabelle) eines Strukturtyps. Diese läßt häufig eine bestimmte Elektronenabzählung oder eine Radienquotientenregel o. ä. erkennen.

2. Die Geometrie einer Struktur. Diese läßt häufig Rückschlüsse auf energetische Vor- oder Nachteile eines Ortskorrelationsvorschlags zu.

3. Die Menge aller bereits gefundenen Ortskorrelationsvorschläge. Diese zeigen, daß eine bestimmte Atomsorte eine oder einige wenige Elektronenabzählungen und ein oder einige wenige Elektronenplatzgitter bevorzugt.

Wir gehen nun dazu über, spezielle Ortskorrelationsvorschläge anzugeben, die gewissen kristallstrukturellen Beziehungen Ausdruck verleihen.

A 2-Strukturen

Anschließend an die Ortskorrelation von WIGNER und SEITZ² kann man das Auftreten der A 2-Struktur bei den Alkalimetallen besser verstehen. Versucht man nämlich, die Atome an das im A 2-Typ korrelierte Elektronengas energetisch günstig anzupassen, so bietet sich sofort die A 2-Struktur an, die gestattet, daß alle Elektronen zugleich in der Nähe eines Atoms sind (Regel 1).

Das Ba, das ebenfalls vom A 2-Typ ist, steht eine Stelle vor den Lanthaniden, bei denen verschiedene Wertigkeitsstufen deutlich ausgeprägt sind. Denkt man sich, daß eines der beiden Valenzelektronen in den Rumpf zurückgetreten ist, so kann man das Ba den Alkalimetallen zuordnen. Ähnliche Verhältnisse liegen vielleicht auch beim Eu(A 2) vor.

Die nächste A 2-Struktur im Periodischen System ist diejenige der Hochtemperaturmodifikation von Titan: Ti[H]. Denkt man sich in das A 2-Atomgitter der Gitterkonstante a ein A 2-Elektronengitter

¹ K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **46**, 100 [1955].

² E. WIGNER u. F. SEITZ, Phys. Rev. **46**, 509 [1934].

der Gitterkonstante $a/2$ eingetragen (Regel 2), so hat man $2^3 = 8$ Plätze je Atom. Da Ti und die übrigen A2-Gitter gute Leiter des elektrischen Stroms sind, wird man annehmen, daß die Korrelation leicht translatierbar ist. Diese Eigenschaft ist nicht verträglich mit einer vollständigen Besetzung aller Plätze des Elektronengitters. Als Anhalt für die aufzunehmenden Elektronen kann man die Zahl 8 mit dem Verhältnis des Volumens zweier Atomkugeln zum Volumen der Zelle multiplizieren (Regel 1). So ergeben sich etwa 6 Elektronen je Atom. Diese Zahl paßt zur Zahl der d-Elektronen von Ti[H], V, Cr und ihren Homologen Zr[H], Nb, Ta, Mo, W, U[γ] (Regel 3). Man kann also annehmen, daß in diesen Elementen die außerhalb des Edelgas-Rumpfes befindlichen Elektronen in einem unvollständig besetzten A2-Gitter korreliert sind. Weitere Elektronen können sich korrelativ auf diese Anordnung einstellen. Die folgende Entwicklung wird aber besonders übersichtlich, wenn wir die Elektronen außerhalb der Edelgasschale in ihren Korrelationsmöglichkeiten betrachten (Regel 3).

Man kann den eben betrachteten Sachverhalt auch beschreiben durch die Aussage, daß die A2-Struktur vom Besetzungsverhältnis 0,5 (Ti[H]) bis zum Besetzungsverhältnis 0,75 (Cr) stabil ist. Ähnlich wie das α -Fe ist auch das α -Mn den Elementen mit A2-Korrelation zuzuordnen, wobei jedoch offenbar besondere Verhältnisse vorliegen, die die Überschreitung der Elektronenkonzentration 6 ermöglichen. Die Aufklärung der Struktur von α -Mn ist BRADLEY und THEWLIS³ zu verdanken. Sie ist, wie HERMANN^{3a} bemerkt, wie folgt aus einer A2-Struktur herzuleiten: Man füge $3^3 = 27$ A2-Zellen zu einer neuen kubischen A12-Zelle mit $a_{A12} = 3 a_{A2}$ zusammen; entnehme die 8 Atome in $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) + (\frac{1}{6}\frac{1}{6}\frac{1}{6}, \frac{1}{6}\frac{1}{6}\frac{1}{6}, \frac{1}{6}\frac{1}{6}\frac{1}{6}, \curvearrowright)$, und die 12 Atome in $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) \pm (\frac{1}{3}00, \curvearrowright)$, und füge anstelle dieser fortgenommenen 20 Atome $8 \cdot 3 = 24$ neue Atome ein, die in der Nähe der Mitten zwischen je zwei fortgenommenen Atomen liegen. — Man erkennt, daß es sich um einen Prozeß handelt, der in dem vorgegebenen A2-Gitter mehr Atome unterbringt. Dadurch wird zwar die Zahl der Elektronen je Zelle erhöht aber gleichzeitig die Geometrie der Struktur so verändert, daß offenbar mehr Elektronen als in Cr(A2) untergebracht werden können. Da der wirkliche Mechanismus noch nicht bekannt ist, nehmen wir als ersten Anhalt an, daß

sich die Gitterkonstante des Elektronenplatzgitters so kontrahiert, daß sie $a/6,5$ beträgt (a = Gitterkonstante des Atomgitters). Wir erhalten damit 552 Plätze, d. h. ein Besetzungsverhältnis von $58 \cdot 7 / 552 = 0,74$ und einen Elektronenabstand von 1,18, die sich gut in den allgemeinen Rahmen fügen. Die A12-Phasen NbRe₂, MoRe₄, TaRe₂, WRe₄⁴, haben alle eine Elektronenkonzentration größer als 6.

Bei Fe(A2) scheint ein ähnlicher Prozeß vorzuliegen. Wir nehmen als Anhalt an, daß die A2-Korrelation auf $a/2,25$ aufbaut, wenngleich dadurch eine Elementarzelle eine Elektronenumgebung erhält, die nicht durch eine Gittertranslation in jede andere überführbar ist.

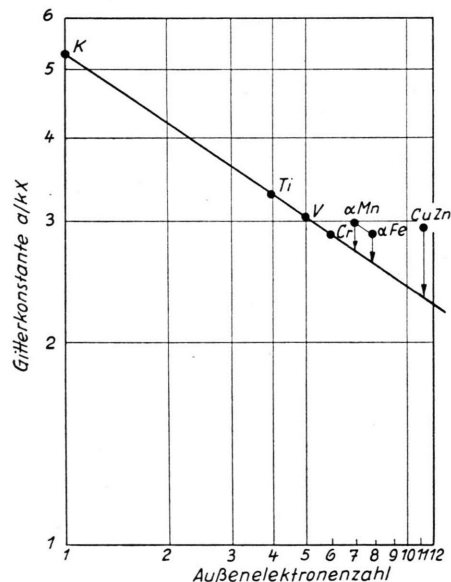


Abb. 1. Beziehung zwischen den Gitterkonstanten einiger A2 (oder A2-artiger) -Strukturen (logarithmische Skalen).

Eine weitere Gruppe von A2-Strukturen, die β -Messingphasen, tritt bei noch höheren Elektronenkonzentrationen auf. Auch bei diesen Phasen folgen gegen höhere Elektronenkonzentrationen wieder A3-Strukturen, nämlich die ϵ -Messingphasen. Es wäre eine Möglichkeit, diesen Sachverhalt in das vorliegende Bild einzubauen, wenn man annimmt, daß in den β -Messingphasen das A2-Ortskorrelationsgitter nicht durch $a/2$ erzeugt wird sondern durch $a/2,5$. Es wäre dies ein Verdichtungsmechanismus für die Elektronenkorrelation, der die Pha-

³ A. J. BRADLEY u. J. THEWLIS, Proc. Roy. Soc., Lond. A 115, 456 [1927].

^{3a} C. HERMANN, Strukturbericht 2.

⁴ P. GREENFIELD u. P. A. BECK, J. Metals 1956, 265.

senwechselerscheinung nach sich zieht. Da die β -Messingphasen und die γ -Messingphasen nicht zu den Elementstrukturen gehören, wollen wir die Frage hier nicht weiter erörtern, sondern den empirischen Sachverhalt, der zu dem Vorschlag führte, in Abb. 1 darstellen.

Die hier für Ti[H], V, Cr und ihre Homologen vorgeschlagene Ortskorrelation gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn wir fragen, welche Korrelation für benachbarte Elemente, wie Tc, Ru, Re, Os, die alle im A3-Gitter kristallisieren, energetisch günstig ist. Wir betrachten vorher kurz A3-Strukturen wie Be und Mg, die den Alkalimetallen benachbart sind.

A3-Strukturen

Die Elemente mit zwei Valenzelektronen außerhalb der Edelgasschale (He, Be, Mg, Ca, Sr) befinden sich in der Gasphase in einem S-Zustand. Man weiß aus exakten Rechnungen von HYLLEAAS⁵ am He-Atom, daß u. a. eine Ortskorrelation vorhanden ist, wonach ein Elektron möglichst den Atomkern zwischen sich und dem anderen Elektron hat. Es liegt nahe, zu vermuten, daß diese Korrelation im Kristall noch ausgeprägter ist. Da die Abstoßung gleicher Spins, die bei den Alkalimetallen gleichsam als Pol wirkte und zur B2-Korrelation der Elektronen führte, hier nur gleichsam als Dipol wirkt, werden wir eine dichtere Packung der kugelsymmetrischen Atome erwarten. In der Tat sind alle genannten Elemente dichtest gepackt. Denkt man sich, daß das Kristallgitter so auf die Korrelation wirkt, daß die „Spin-Dipole“ annähernd parallel zur *c*-Achse einer hexagonal aufgestellten dichtesten Atompackung liegen, so kann man wie folgt ein Elektronenplatzgitter angeben: Ist d_{At} der kürzeste Atomabstand, so baue man damit ein A1-Elektronengitter mit +Spins auf, das mit einem Atom-A1-Gitter kongruent sei. Zentriert man die Oktaederlücken des Elektronengitters ebenfalls mit +Spins, so entsteht ein kubisch primitives Gitter; zentriert man dessen Hexaederlücken mit –Spins, so entsteht eine B2-Korrelation mit 4 Plätzen je Atom, d. h. mit dem Besetzungsverhältnis 0,5. In dieser Anordnung kann nun die Stapelfolge des Atomgitters geändert werden. Beachtet man, daß gleichartige Spins sich stärker abstoßen als verschiedenartige, so erkennt man die Möglichkeit, daß die A3-Stapelung der

Atome bevorzugt ist. In der Tat sind H₂, He, Be und Mg im A3-Typ gebaut, und Ca hat möglicherweise eine A3-Hochtemperaturmodifikation. Gründe dafür, daß Ca und Sr im A1-Gitter kristallisieren, lassen sich in der Teilnahme der äußersten Rumpfelektronen an der Korrelation finden. Zählt man z. B. 10 zu korrelierende Elektronen, so könnte die Struktur mit der von Ni verglichen werden, die weiter unten besprochen wird. Daß dieses Argument für Mg nicht zutreffen muß, folgt z. B. aus dem kleineren relativen Radius der äußeren Rumpfschale.

Wir betrachten nun die A3-Strukturen Tc, Re, Ru, Os und Co. Man kann von dem Ortskorrelationsvorschlag für Ti[H], V, Cr ohne weiteres zu einem Ortskorrelationsvorschlag für Tc usw. gelangen. Will man die Zahl der Elektronen über die für das A2-Gitter größte Zahl 6 erhöhen, so wird z. B. eine dichtere Packung der Elektronen und Atome günstig. Bei dichter Packung der Elektronen passen mehr Elektronen in die Atomkugeln, und bei dichter Packung der Atome werden die kernfernen Plätze weniger. (Weitere Möglichkeiten der Erhöhung der Elektronenzahl bestehen natürlich, z. B. die Auffüllung der Lücken des Elektronengitters. Die kristallographische Erfahrung legt nahe, daß dieser Vorgang energetisch kostspielig ist und zunächst vermieden wird.) Es werden jedenfalls bei Erhöhung der Elektronenkonzentration über 6 hinaus dichter gepackte Elektronenkorrelationen und damit auch dichter gepackte Kristallstrukturen als A2 wahrscheinlicher. Die Erfahrung lehrt in der Tat, daß gegen höhere Elektronenzahlen dichteste Packungen folgen (A3- und A1-Strukturen). Bei einer gedachten kontinuierlichen homogenen tetragonalen Transformation des A2-Gitters in ein A1-Gitter wird auch das A2-Elektronenplatzgitter zu einem A1-Gitter. Bei Einführung von Stapeländerungen längs (111) im Atomgitter wird der Charakter der dichtesten Packung weder beim Atom noch beim Elektronenplatzgitter geändert. Nimmt man zunächst an, daß keine Lückenausfüllung des Elektronengitters erfolgt, so hat der A3-Typ wieder den Vorzug, daß er die Ausbildung von „Spin-dipolen“ gestattet. Hiermit ist die Erfahrung, daß Tc, Re, Ru, Os im A3-Typ kristallisieren, im Einklang.

Nach der Regel, wonach nur das Volumen geeignet hoher Elektronendichte mit Elektronenplätzen besetzt werden kann, würde man, wie man in Analogie zur elektronenreichen Grenze des A2-Typs leicht

⁵ E. A. HYLLEAAS, Z. Phys. 48, 469 [1928]; 51, 150 [1928];

folgt, höchstens 6,5 Elektronen in der A3-Korrelation unterbringen, aber keine 7 oder 8. Man wird daher annehmen müssen, daß der Prozeß der Lückenausfüllung schon bei 6,5 Elektronen je Atom in die Wege geleitet wird. Wie eine hoch aufgefüllte dichtest gepackte Korrelation auf die Einlagerung von Elektronen reagiert, läßt sich ohne weiteres nicht sagen. Tab. 1 zeigt, daß sie offenbar in ganz bestimmter Weise reagiert: bei Erhöhung der Elektronenzahl je Atom fällt fast stets das Achsverhältnis ab. Die Elektronenkonzentration des A3-Gitters reicht etwa von 7,0 bis 8,4. Extrapoliert man auf die Elektronenzahl 6 bzw. 6,5, so erhält man ein ideales Achsverhältnis, das man einer weitestgehend besetzten A3-Korrelation zuordnen kann. Der Einbau zusätzlicher Elektronen muß nun so vor sich gehen, daß das Achsverhältnis abfällt. Wird z. B. zunächst eine Einlagerungselektronenplatzebene parallel (001) möglichst vollständig besetzt, so wird die Abstoßung in Richtung der *a*-Achse die Abstoßung in Richtung der *c*-Achse überwiegen und eine Erniedrigung des Achsverhältnisses bei steigender Elektronenzahl erfolgen. Unser Bild enthält also eine Möglichkeit, der Erfahrung Ausdruck zu verleihen und wird dadurch wahrscheinlicher.

Ebenso wie der besondere Einbau der zusätzlichen Einlagerungselektronen eine Verkleinerung des hexagonalen Achsverhältnisses nach sich zieht, kann er in besonderen Fällen auch eine orthorhombische Verzerrung der A3-Strukturen bedingen. Solche Phasen sind in Tab. 2 aufgeführt. Man erkennt, daß die orthorhombisch verzerrten Typen bei der elektronenreichen Grenze der A3-Strukturen auftreten in Übereinstimmung mit der Erwartung. Gleichzeitig enthält diese Tabelle einige Phasen vom DO₂₄-Typ, die einen besonderen Übergang zu den unten zu besprechenden A1-Phasen darstellen.

Es erscheint bemerkenswert, daß ähnlich wie beim A2-Typ, auch hier in messingartigen Systemen bei höheren Elektronenkonzentrationen wieder A3-Strukturen auftauchen: die ϵ -Messing-Phasen mit einer Außenelektronenkonzentration $\approx 11,6$. Feinere Züge des Erscheinungsbildes lassen erkennen, daß eine enge Verwandtschaft zwischen beiden Phasengruppen besteht: Bei beiden A3-Strukturen fällt das Achsverhältnis *c/a* bei steigender Elektronenkonzentration. Bei beiden treten an der elektronenreichen Grenze orthorhombisch verzerrte A3-Gitter auf (Tab. 2). Man könnte den Tatsachen, ähnlich wie bei den β -Messing-Typen, Ausdruck verleihen

dadurch, daß man annimmt, daß in den ϵ -Messing-Phasen eine dem Kristallgitter isotype Elektronenkorrelation herrscht, die statt *a/2*, *c/2* auf *a/2,5*, *c/2,5* aufbaut. Danach würde also eine A3-Korrelation mit kleinerer Maschenweite in Konkurrenz zu der sogleich zu besprechenden B1-Korrelation des Cu treten können. Die Zahl der Plätze wäre 15,7 je Atom und das Besetzungsverhältnis 0,73.

In ähnlicher Weise könnte man den A3-Strukturen vom Sc-Typ eine A3-Korrelation mit z. B. *a/1,5*, *c/1,5* zuordnen, oder den ϵ A3-Strukturen eine B1-Korrelation bei der das Raster in *a*-Richtung verkleinert wird usw.

A1-Strukturen und die Strukturen von Zn und Cd

Während wir im Gebiet der Legierungen mancherlei Abwandlungen der A3-Strukturen der Art Tc und Ru fanden, ergeben sich bei Elementen der Co-, Ni-, Cu-Gruppe, wenn wir von der Ausnahme des ferromagnetischen Co absehen, A1-Strukturen. Es muß also eine Ortskorrelation geben, die die A1-Struktur vor der A3-Struktur bevorzugt. Kehren wir zu unserem obigen Bild einer Auffüllung einer dichtest gepackten Korrelation durch Einlagerung von Elektronenplätzen in die größten Lücken dieser Packung zurück, so könnten wir etwa feststellen, daß eine A3-Korrelation zum B8-Typ und eine A1-Korrelation zum B1-Typ aufgefüllt wird. Die B1-Korrelation ist elektrostatisch günstiger als die B8-Korrelation, also kann es einmal einen Auffüllungsgrad geben, bei dem die den A3-Typ bevorzugenden Wirkungen, die wir, nur um einen Anhalt zu haben, als Dipolwirkungen der Spinverteilung bezeichnet hatten, überkompensiert werden. Nimmt man wieder an, daß eine kubische Korrelation auch eine kubische Gitterstruktur nach sich zieht, so haben wir ein Argument für das Auftreten der A1-Strukturen in den homologen Gruppen des Co, Ni und Cu. Dieses Argument dient hier nicht zur „Erklärung“ des Umschlags A3 – A1, sondern soll zunächst nahelegen, daß es im Rahmen obiger Regeln möglich ist, eine Ortskorrelation, die energetisch günstig ist, als vorhanden anzunehmen. Erst wenn sich die Argumente für eine bestimmte Ortskorrelation verdichten und wenn man genauere Vorstellungen über ihr Verhalten gewonnen hat, kann man an die Aufgabe herantreten, Energieunterschiede zwischen verschiedenen Bindungs-

Phase	Zahl der korr. Elektr. je Atom	Achsverhältnis	Bemerkung	Literatur
Tc	7	1,604		1*
Re	7	1,614		1*
Ru	8	1,583		1*
Os	8	1,579		1*
Co	9	1,633	Ausnahme	1*
Cr ₅₀ Ru ₅₀ ... Ru	7 ... 8	1,605 ... 1,583		2*
Cr ₂₅ Rh ₇₅ ... Cr ₆₀ Rh ₄₀	7,20 ... 8,25	1,60 ... 1,595	?	2*
Cr ₅₇ Ir ₄₃ ... Cr ₃₁ Ir ₆₉	7,30 ... 8,05	1,604 ... 1,595		2*
Mo ₃₅ Ru ₆₅ ... Ru	7,3 ... 8,0	1,60 ... 1,583		3*
Mo ₄₅ Os ₅₅ ... Os	7,0 ... 8,0	1,601 ... 1,579		3*
MoCo ₃	8,25	1,604	DO ₁₉	4*
Mo ₅₂ Rh ₄₈ ... Mo ₁₆ Rh ₈₄	7,4 ... 8,4	1,607 ... 1,599		3*
Mo ₆₀ Ir ₄₀ ... Mo ₂₀ Ir ₈₀	7,2 ... 8,4	1,604 ... 1,600		3*
MoNi	8	1,64		5*
Mo ₇₂ Pt ₂₈ ... Mo ₄₅ Pt ₅₅	7,7 ... 8,2	1,605 ... 1,611	?	3*
W ₃₈ Ru ₆₂ ... Ru	7,3 ... 8,0	1,606 ... 1,583		6*
W ₄₈ Os ₅₂ ... Os	7,1 ... 8,0	1,619 ... 1,579		6*
WCo ₃	8,25	1,610	DO ₁₉	7*
... W ₂₀ Rh ₈₀	7,6 ... 8,4	1,608 ... 1,599		6*
W ₄₆ Rh ₅₄				
W ₅₇ Ir ₄₃ ... W ₂₃ Ir ₇₇	7,3 ... 8,3	1,600 ... 1,608	geht durch Minimum	6*
MnFe ₄	7,8	1,62		8*
MnRu ... Ru	7,5 ... 8	1,60 ... 1,585		9*

Eine Anzahl der von E. RAUB und Mitarb. untersuchten Phasen wurden nahezu gleichzeitig auch von P. GREENFIELD und P. A. BECK (J. Metals 1956, 265) untersucht.

1* Landolt Börnstein 1955.

2* E. RAUB u. W. MAHLER, Z. Metallkde. 46, 210 [1955].

3* E. RAUB, Z. Metallkde. 45, 23 [1954].

4* M. M. BABICH et al., J. Techn. Phys. USSR 5, 193 [1938].

5* Strukturbericht 6, 172.

6* E. RAUB u. P. WALTER, Heraus-Festschrift 1951, 127.

7* Strukturbericht 6, 176.

8* Strukturbericht 2, 647.

9* E. RAUB u. W. MAHLER, Z. Metallkde. 46, 282 [1955].

Tab. 1. Elektronenzahl und Achsverhältnis einiger T—T-Phasen mit A3-Struktur.

Phase	Elektr. Zahl je Atom	$\frac{2b}{a}$	$\frac{2c}{a}$	Literatur
ZrNi ₃	8,50			1+
NbNi ₃	8,75			1+
TaNi ₃	8,75	1,778	1,665	2+
TiCu ₃	9,25	1,75	1,67	2+
TiAu ₃	9,25			3+
Fe ₂ N	10,5	1,75	1,60	4+
Co ₂ N	11,5	1,63	1,52	5+
Cu ₃ Ge	11,75	1,720	1,592	6+
Cu ₃ Sn (Ge)	11,75	1,728	1,576	6+
Ni ₃ Sb [R]	11,25	1,71	1,60	7+
Cu ₃ Sb [H]	12,00	1,732	1,581	8+
Ag ₃ Sn	11,75	1,722	1,596	9+
Ag ₃ Sb	12,00	1,74	1,61	10+
Au ₃ In	11,50	1,762	1,620	7+
TiNi ₃	8,5	DO ₂₄	1,630	11+
TiPd ₃	8,5	DO ₂₄	1,636	3+
ZrPt ₃	8,5	DO ₂₄	1,635	3+

1+ G. GRUBE u. O. KUBASCHESKI, Z. Elektrochem. 49, 881 [1939].

2+ N. KARLSON, I. Inst. Met. 79, 391 [1951].

3+ H. J. WALLBAUM, Naturwiss. 31, 91 [1943].

4+ Strukturbericht 2, 284; 11, 143; 1, 590.

5+ Strukturbericht 10, 44.

6+ Eig. Mess. (R. HAUFLE).

7+ Eig. Mess. (J. WEGST).

8+ Eig. Mess. (W. SCHÜTT).

9+ O. NIAL, A. ALMIN u. A. WESTGREEN, Z. Phys. Chem. B 14, 81 [1931].

10+ A. WESTGREEN, G. HÄGG, u. S. ERIKSON, Z. Phys. Chem. B 4, 461 [1929].

11+ Strukturbericht 7, 14.

Tab. 2. Elektronenreiche Varianten der A3-Struktur. Cu₃Ti- und DO₂₄-Typen.

Phase	VEK	a/kX	c/kX	Zahl der Atome je Zelle	c/a für 6 At.	Bemerkungen u. Schrifttum
Ge	4	3,99 ₅	9,783	6	2,45	1†
As	5	3,75 ₄	10,52	6	2,80 ₂	1†
Se	6	4,35 ₁	9,898	6	2,272	Ausnahme 1†
Br	7	4,4 ₈ ; 4,0 ₅	8,72	4	3,06	2†
Kr	8	4,02	9,85	3	4,90	3†
Sn (A4)	4	4,591	11,24	6	2,45	1†
Sb	5	4,29 ₅	11,24 ₇	6	2,618	1†
Te	6	4,447	11,830	6	2,660	1†
J	7	4,79; 4,4 ₅	9,78 ₈	4	3,16	3†
X	8	4,42	10,80	3	4,90	3†
Bi	5	4,53	11,838	6	2,608	1†
Sn ₃ As ₂	4,4	4,08 ₂	5,142	3	2,52	4†
Sn ₅₆ Sb ₄₄	4,4 ₄	4,31	10,6	6	2,46	4†
Sn ₄₀ Sb ₆₀	4,6	4,31	10,75	6	2,49	4†
GeTe	5,0	4,18	10,6	6	2,53	5†
As ₂ Se ₃	5,6					3†
Sb ₂ Se ₃	5,6					3†
Sb ₂ Te ₃	5,6					3†
Bi ₂ Se ₃	5,6	4,14	28,59	15	2,76	5†
Bi ₂ Te ₂ S	5,6	4,316	30,0	15	2,78	4†
Bi ₂ Te ₃	5,6	4,34	30,4	15	2,77	6†

1† Strukturbericht 1, (SB 1)
2† SB 4

3† SB 2
4† SB 3

5† K. SCHUBERT, H. FRICKE (1953)
6† SB 7

Tab. 3. Vergleichbare Gitterkonstanten einiger Phasen aus B-Elementen.

zuständen im Rahmen des vorliegenden Modells zu ergründen.

Analog zu dem obigen Ortskorrelationsvorschlag für die A2- und A3-Strukturen im Messing-Gebiet könnte man für Cu auch eine A1-Ortskorrelation mit der Gitterkonstante $a_{Cu}/2,5$ annehmen. Die jetzt zu betrachtenden Strukturen von Zn und Cd sprechen jedoch für die B1-Korrelation.

Ein weiterer Hinweis für den Einfluß der B1-Korrelation des Cu besteht nämlich darin, daß sie eine Möglichkeit gibt, die Strukturen der Elemente Zn und Cd besser zu verstehen. Ebenso wie bei den obigen Vorschlägen die dichtest gepackte Korrelation des Tc bereits bei 6,5 Elektronen je Atom aufgefüllt wurde, gibt es auch eine Elektronenzahl, bei der die B1-Korrelation des Cu aufgefüllt werden muß. Die Erhöhung der Elektronenkonzentration könnte jedoch auch durch Einschieben von Elektronenplatzebenen vor sich gehen.

Wenn man bei einer A3-Kristallstruktur mit idealem Achsverhältnis ein zu dem obigen A1-Vorschlag analoges B1-Elektronenplatz-Gitter mit 16 Plätzen je Atom einträgt, so erhält man 8 Elektronenplatz-Schichten senkrecht zur c -Achse. Denkt man sich unter Erhaltung der Metrik dieser Elektronenplatzschichten und ihres Abstandes voneinander eine weitere Schicht je c -Translation hinzugefügt, so gelangt man zum Achsverhältnis 1,84, das sehr nahe

dem von Zn und Cd ($c/a=1,86$ bzw. 1,89) steht. Man kann sich also vorstellen, daß im Zn eine ganz ähnliche Korrelation wie im Cu vorliegt, mit dem einen Unterschied, daß eine weitere Elektronenplatzschicht je zwei Atomsschichten eingeführt wird. Wäre keine weitere Elektronenplatzschicht eingeschoben worden, so hätten Elektronen auf energetisch ungünstigen äußeren Plätzen korreliert werden müssen, und das Besetzungsverhältnis wäre auf $12/16=0,75$ angestiegen. Durch die Einschiebung einer (Regel 2) weiteren Elektronenplatzebene sinkt dagegen das Besetzungsverhältnis auf $12/2 \cdot 9=0,67$, was gut paßt zu dem Wert von Cu $11/16=0,69$.

Eine exakte Übereinstimmung des Achsverhältnisses mit dem idealen Wert 1,84 ist nicht zu erwarten, weil das Achsverhältnis noch Funktion der Temperatur und der Elektronenkonzentration bei fester Lösung anderer Metalle ist (vgl. Abb. 2). Entsprechend der Anisotropie der Bindung dehnt sich bei Zn bzw. Cd die c -Achse stärker aus als die a -Achse, die Änderung des Achsverhältnisses bei einem gedachten Temperaturunterschied von 1000°C ist 4 bzw. 3%. Daraus folgt, daß beim Zn das Achsverhältnis bei 0°K nahezu auf den idealen Wert abfällt, nicht aber bei Cd, wo es nach dieser Extrapolation überideal bleibt. — Bei Erhöhung (Erniedrigung) der Valenzelektronenkonzentration vermöge Mischkristallbildung kann man das Achsverhältnis

von Zn auf 1,88 erhöhen (auf 1,74 erniedrigen) ⁶. Diese Tatsache läßt sich im Rahmen des Bandmodells der Elektronentheorie verstehen, welches diejenigen Wirkungen zusammenfaßt, die aus einem Gas völlig unabhängig korrelierter Elektronen folgen ^{7,8}. Man kann danach die Tatsache, daß das Achsverhältnis von Cd auch am Temperaturnullpunkt noch überideal ist, in Zusammenhang bringen mit der Möglichkeit, daß der elektronenreiche Rumpf einige Elektronen ins Valenz-Elektronengas abgibt. — Daß das Achsverhältnis nicht allein mit Hilfe des Bandmodells verstanden werden kann, folgt z. B. daraus, daß es eine Anzahl von intermetallischen Verbindungen gibt, die mit der Valenzelektronenkonzentration 2 nicht das große Achsverhältnis verbinden, z. B. Ag₃Sb.

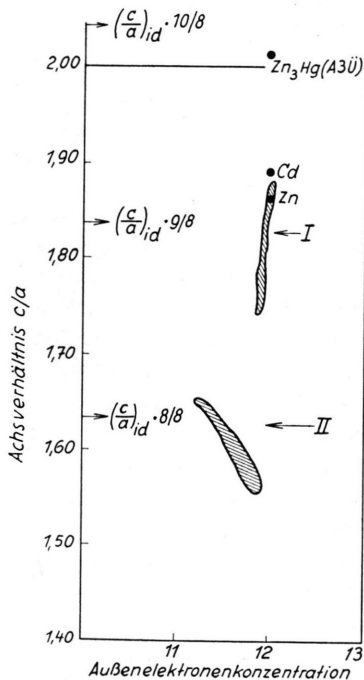


Abb. 2. Achsverhältnisse einiger A 3-Strukturen. I: Zn-Mischkristalle, Messungen aus 3 Legierungssystemen. II: ε-A 3-Phasen, Messungen aus 18 Legierungssystemen (ähnlich verhalten sich die A 3-Phasen im T-T-Gebiet).

Folgende intermetallische Phasen sind zu dem vorliegenden Ortskorrelationsvorschlag noch von Interesse (Abb. 2): das Zn₃Hg (A 3; $c/a = 2,01$) ⁹, das HgSn₆ ($2 c/a = 1,88$) ⁹, das eine hexagonal primitive Translationsgruppe mit 1 Atom in der Zelle

hat, und das CdHg ¹⁰, das eine Zwischenstellung zwischen Cd und HgSn₆ einnimmt und ein Achsverhältnis $a \sqrt{2}/c = 1,92$ aufweist. Im Hinblick auf die Beeinflussung des Achsverhältnisses durch die Valenzelektronen liegt es nahe, diesen Verbindungen 10 bzw. 9 bzw. 9,5 Elektronenebenen je 2 Atomschichten parallel zur hexagonalen Basis zuzuordnen. — Auch die vorliegenden Deutungsvorschläge sind keine „vollständigen Erklärungen“, vielmehr lediglich Argumente, welche das Vorliegen der Korrelationen wahrscheinlich machen sollen. Auf einen anderen Vorschlag für die Deutung des Achsverhältnisses von Zn ¹¹ sei hier hingewiesen.

Den Strukturen mit B1-Korrelation haben wir das γ-Fe zuzuordnen, das dann ein Besetzungsverhältnis von 0,50 erhält. Eine damit zusammenhängende Deutung gibt eine A1-Korrelation mit $a/2$, die zum Besetzungsverhältnis 1,00 gehören würde. Ob eine Korrelation energetisch vorteilhaft ist, die zwischen beiden Extremfällen steht, ist noch unbekannt. Mit der Annahme, daß der Elektronendruck im γ-Fe niedriger als im α-Fe ist, gelang eine Erklärung der Kenntnisse über die Beeinflussung der α-γ-Umwandlung des Fe durch Zusatzelemente ²². — Das γ-Mn hätte in der B1-Korrelation das Besetzungsverhältnis 0,44. Ordnet man dem β-Mn ebenfalls eine kubisch primitive Korrelation zu, so käme z. B. das Raster mit $a/6$ in Frage, das (ebenso wie das Raster $a/6,5$) eine Vergrößerung des Besetzungsverhältnisses auf 0,65 (0,51) gestattet. Das Raster mit $a/6$ paßt recht gut zur Struktur, wie sich durch Eintragen des Elektronenplatzgitters in die Kristallzelle ohne weiteres ergibt. Ebenso wie die A2-Struktur des Cr bei β-CuZn wiederkehrt, gibt es auch hier eine Wiederkehr: dem β-Mn sind isotyp die Verbindungen Cu₅Si[R], Ag₃Al[R], Au₄Al[H] und CoZn₃. Mit dem Raster $a/7$ ergibt sich offenbar wieder eine energetisch günstige Situation. Die Zahl der Plätze je Atom ist statt 10,8 nunmehr 17,2.

Ähnlich wie das Ti mit seinen Homologen polymorph war, weil es im Anfangsgebiet der A2-Korrelation des Cr stand, finden wir bei Mn, Fe, Co einen Polymorphismus, weil diese Elemente im Anfangsgebiet der B1-Korrelation stehen (vgl. Abb. 3). Die Hochtemperaturmodifikation entspricht jeweils dem bei höheren Elektronenkonzentrationen vorhandenen Bindungsmechanismus (Regel 3).

⁶ K. LÖHBERG, Z. Metallkde. **40**, 68 [1949].

⁷ H. JONES, Proc. Roy. Soc., Lond. A. **147**, 396 [1934].

⁸ K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **43**, 1 [1952].

⁹ CL. V. SIMSON, Z. Phys. Chem. **109**, 183 [1924]; SB **1**, 569.

¹⁰ R. F. MEHL, J. Amer. Soc. **50**, 381 [1928].

¹¹ F. R. N. NABARRO u. J. H. O. VARLEY, Proc. Cambr. Phil. Soc. **48**, 2, 316 [1952].

Strukturen einiger elektronenarmer B-Elemente

Anschließend an die Elemente β -Co, Ni, Cu, Zn und ihre isotypen Homologen lassen sich einige weitere Elemente behandeln. Die Struktur des festen Hg wurde von McKEEHAN und CIOFFI¹² auf Grund von Pulveraufnahmen bestimmt und von mehreren Autoren bestätigt, insbesondere durch HERMANN und RUHEMANN¹³ auf Grund von Einkristallaufnahmen. Die Gitterkonstanten der primitiv rhomboedrischen Zelle lauten $a = 2,999$ kX, $\alpha = 70,53^\circ$ und die der hexagonal dreifachprimitiven Zelle $a = 3,463$ kX, $c = 6,66$ kX, $c/a = 1,93$. Die a -Achse von Tl (A 3) ist 3,45 kX und die entsprechende Größe bei Pb (A 1) 3,49 kX. Man erkennt daraus, daß alle drei Strukturen eng verwandt sind, so daß man ihnen auch verwandte Ortskorrelationen zuschreiben wird.

Die Struktur des Hg läßt sich durch eine homogene lineare Transformation aus der Struktur des Au herleiten. Die Größe, welche der hexagonalen Gitterkonstante a des Hg entspricht, ist bei Au $4,07/\sqrt{2} = 2,88$ kX. Die Vergrößerung der a -Achse des Hg gegenüber der entsprechenden Größe bei Au kann man deuten als Verfeinerung des Rasters der Elektronenkorrelation in der Basis. Wir bauen ein ebenes hexagonaldichtestes Elektronenplatzgitter mit $a/3$ auf und erhalten den Elektronenabstand 1,15 kX. Diese starke Erhöhung gegenüber dem Wert 1,05 kX von Cd deuten wir als zusammenhängend mit dem Übergang von B1-Korrelation zu A1-Korrelation. Damit ergeben sich $6/1,63 \cdot 1,93 = 7,1 \approx 7$ Elektronenplatzschichten je c -Achse und $7 \cdot 9/3 = 21$ Elektronenplätze je Atom, d. h. ein Besetzungsverhältnis von 0,57. Für Tl und Pb ergeben sich $6 \cdot 9/2 = 27$ Plätze je Atom und die Besetzungsverhältnisse 0,48 und 0,52. — Ein anderer Vorschlag ergibt sich wie folgt: Wir stützen uns, ähnlich wie bei dem Vorschlag für Zn, auf eine Kommensurabilität: $2,88 \cdot 2/\sqrt{3} = 3,33$. Dieser Wert ist 4% kleiner als die hexagonale a -Achse des Hg, ähnlich wie der Atomabstand im Cu um 3% kleiner als die a -Achse von Zn (2,55 und 2,64 kX) war. Verlangt man, daß die Elektronen auch bei Hg in B1-Korrelation stehen, so ergibt sich der in Abb. 3 gezeichnete Ortskorrelationsvorschlag. Aus diesem Vorschlag folgen $16/3 \cdot 11/3 = 19,6$ Plätze je Atom und das Besetzungsverhältnis 0,61. Gegenüber der Struktur des

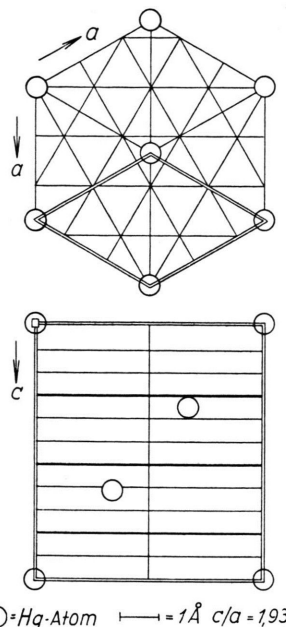


Abb. 3. Struktur von Hg. Das vorgeschlagene B1-Elektronenplatzgitter hat $16/3$ Plätze in einer Ebene parallel zur Basis. Mit 11 Schichten gelangt man zu 19,6 Plätzen je Atom, d. h. zum Besetzungsverhältnis 0,61. Mit derselben Korrelation folgen für Tl bzw. Pb die Besetzungsverhältnisse 0,54 bzw. 0,58.

Zn finden wir hier nicht nur in Richtung der c -Achse eine Korrelationsänderung, sondern auch in Richtung der a -Achsen. Man könnte die Phasenwechsellerscheinungen in Richtung der c -Achse beseitigen durch Annahme eines etwas verzerrten Elektronenplatzgitters. Dann ließen sich statt 11 nunmehr 12 Elektronenplatzschichten annehmen, was zu einem Besetzungsverhältnis $12/(16/3 \cdot 12/3) = 0,56$ führen würde. Zu diesem Vorschlag würden besonders gut die A 3-Phasen UHg_3 ¹⁴ ($c/a = 1,47$) und LaHg_3 ¹⁵ ($c/a = 1,46$) passen, bei denen man 9 Elektronenplatzschichten annehmen könnte. Bei Tl bzw. Pb kommen 9 bzw. 13,5 Elektronenplatzschichten auf die c -Achse. Daraus folgt das Besetzungsverhältnis $13/24 = 0,54$ bzw. 0,58. Diese niedrigen Besetzungsverhältnisse passen zu dem Elektronenreichtum der Atome, welcher das Gas der Außenelektronen auf einen kleineren Raum zusammendrängt. Schließlich erscheint möglich das Raster $a/2,5$, das mit 12 Schichten je c -Achse bei B1-Korrelation eine Zahl von 25 Plätzen gäbe, wobei aber der Elektronenabstand auf eine andere Elektronenabzählung hinwiese.

¹² L. W. McKEEHAN u. P. P. CIOFFI, Phys. Rev. **19**, 444 [1922].

¹³ C. HERMANN u. M. RUHEMANN, Z. Krist. **83**, 136 [1932].

¹⁴ R. RUNDLE u. A. S. WILSON, Acta Cryst. **2**, 148 [1949].

¹⁵ A. JANDELLI u. R. FERRO, Atti Accad. Naz. Lincei **10**, 48; **11**, 85 [1951].

Da das dem Ga strukturell sehr ähnliche In eine andere Struktur als Tl aufweist, wird in ihm auch eine andere Elektronenkorrelation herrschen. Wenngleich sicher nicht der Einschiebungsmechanismus des Cd vorliegt, so wäre es jedoch denkbar, daß ein anderer Einschiebungsmechanismus vorliegt. Würde man z. B. ein Elektronenplatzgitter mit $a/4,5 = 1,02$ kX (oder mit $a/4,25 = 1,08$ kX) aufbauen (a = Gitterkonstante der 4-atomigen quasi-kubischen Zelle von In), so hätte man ein Besetzungsverhältnis von $4 \cdot 13 / (4,5)^3 = 0,57$. Die Tetragonalität käme dann dadurch zustande, daß in der c -Richtung noch weitere Ebenen eingeschoben werden. Es ist allerdings festzustellen, daß ein Ortskorrelationsvorschlag, der eine unganze Zahl von Elektronenplatzebenen auf eine primitive Gittertranslation gibt, nicht sehr überzeugend erscheint, weil in dieser Weise jedes beliebige Besetzungsverhältnis erreichbar ist. Es ist deshalb von Bedeutung, daß die verzerrte Struktur verträglich mit einem Vorschlag von RAYNOR¹⁶ für die Besetzung der Energiebänder des Bandmodells ist. Daß dieser Vorschlag auch verträglich mit dem strukturellen Erscheinungsbild der Cd-In- und In-Sn-Legierungen ist¹⁷, war eine Stütze für den Vorschlag. Man überzeugt sich leicht, daß der vorliegende Vorschlag für die Ortskorrelation auch mit den Erscheinungen in diesen Legierungssystemen verträglich ist.

Nachdem das Zn sich dem Ortskorrelationsvorschlag für Cu anpaßte, erhebt sich die Frage, ob ein gleiches auch für die Struktur des Ga gilt. Diese Struktur, deren Bestimmung auf LAVES¹⁸ und BRADLEY¹⁹ zurückgeht, ist orthorhombisch. Es war für sie eine Ortskorrelation der Valenzelektronen vorgeschlagen worden²⁰. Wir können diese Korrelation zu einer Ortskorrelation der Valenz- und d -Elektronen erweitern, indem wir in die Zelle eine annähernd kubisch primitive Korrelation mit $a_1/5 = 0,90$, $a_2/5 = 0,90$ und $c/8 = 0,95$ eintragen. Diese Korrelation läßt sich ebenfalls einfach aus der von Cu herleiten. Es ist nämlich

$$a(\text{Cu})/a(\text{Ga}) = 3,61 : 4,51 \approx 4 : 5.$$

Auch die Rasterkonstante $a/4,5$ scheint diskutabel. Die Korrelation paßt gut zur Struktur, sie weist die Phasenwechselercheinung auf und hat ein Be-

setzungsverhältnis von $13/25 = 0,52$. Ganz ähnlich ergibt sich für Sn(A5) eine B1-Korrelation mit $a/8 = 1,03$ und $c/3 = 1,05$ kX (8-atomige, allflächenzentrierte Zelle) vom Besetzungsverhältnis 0,58, die allen Anforderungen gerecht wird und die zwanglos zur Struktur paßt. Die Umwandlung $\text{Sn A5} \rightarrow \text{A4}$ erscheint mit diesem Vorschlag und mit dem sogleich für Ge anzugebenden als Abänderung der Maschenzahl in der Basis von 8 auf 6 bei gleichzeitigem Aufspalten einer Korrelation von 14 Elektronen in zwei Korrelationen von 10 und 4 Elektronen. Ähnlich wie häufig bei Atomkorrelationen finden wir also auch hier eine Aufspaltung der „Phasen“ bei tieferer Temperatur.

Mit diesen Vorschlägen schließt die Menge der Elemente mit B1-Korrelation ab. Bei den nun folgenden Strukturen treten neue Gesichtspunkte in den Vordergrund.

Strukturen einiger elektronenreicher B-Elemente

Will man, ähnlich wie beim Ga, die Ortskorrelation von Cu in die Struktur des Ge hereinstellen, so kommt man unter Beachtung der Tatsache, daß das Ge sehr locker gepackt ist, also eine Expansion des Elektronengitters zuläßt, zu einem Raster mit der Gitterkonstante $a/6$, wo a die Gitterkonstante des kubisch 8-atomig aufgestellten Atomgitters ist. Nun läßt sich in das Diamantgitter, wie man leicht erkennt²¹, ein A1-Elektronenplatzgitter stellen, das auf dem Raster $a/2$ aufgebaut ist (8·4 Plätze je Kristallzelle) und das in eine solche Stellung bezüglich des Atomgitters gebracht werden kann, daß jedes Atom in einem Tetraeder von Elektronenplätzen liegt. Diese Korrelation ist wichtig für Diamant und Si (sowie für eine Anzahl binärer Phasen), ist aber merkwürdigerweise nicht in dem obigen Korrelationsgitter enthalten. Die Valenzelektronen sind zwar auch in dem $a/6$ -Gitter annähernd A1-artig unterzubringen. Es erhebt sich aber die Frage, ob nicht die Valenzelektronen unter sich ein Gitter bilden, das von dem Gitter der d -Elektronen nur in geringem Maße beeinflusst wird. Diese Annahme hat sich bereits bei der Diskussion der Umwandlung des Eisens als nützlich erwiesen²², wo schon für Ga angenommen werden mußte, daß nur

¹⁶ G. V. RAYNOR, Trans. Faraday Soc. **1948**, 15.

¹⁷ K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **41**, 417 [1950].

¹⁸ F. LAVES, Z. Krist. **84**, 256 [1933].

¹⁹ A. J. BRADLEY, Z. Krist. **91**, 302 [1935].

²⁰ K. SCHUBERT, Acta Cryst. **8**, 289 [1955].

²¹ K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **44**, 102 [1953].

²² K. SCHUBERT, Arch. Eisenhüttenwesen **26**, 289 [1955].

die Valenzelektronen in die Ortskorrelation des Eisens eintreten. Sicher ist die $a/6$ -Korrelation für C(A4) und Si ohne Bedeutung, dagegen die $a/2$ -Korrelation ausschlaggebend. Da aber die Strukturen von As, Se, Br in den beiden kurzen Zeilen des Periodischen Systems nicht auftreten, andererseits jedoch der des Ge sehr eng verwandt sind^{23, 21}, erscheint es von Bedeutung, die $a/6$ -Korrelation zu diskutieren.

Zwei Zwischenphasen, die zur Struktur des Ge gehören, sind CuSe und GaSe. Während das ZnSe die Struktur und Elektronenkonzentration des Ge hat (GRIMM-SOMMERFELD-Regel), weichen die beiden genannten Strukturen in charakteristischer Weise davon ab. Bei CuSe²⁴, das höchstwahrscheinlich dem CuS isotyp ist, also ähnlich zur Struktur des Ge ist, haben wir $a = 3,94 \text{ \AA}$, $c/a = 4,38$, $z = 12$ Atome je Zelle, d. h. auf 6 Atome kommt der Achsverhältnisbeitrag $c'/a = 2,19$. Beim GaSe, das auch ähnlich dem Ge gebaut ist²⁵, haben wir $a = 3,73 \text{ kX}$, $c/a = 4,25$, $z = 8$ Atome je Zelle, d. h. auf 6 Atome kommt der Achsverhältnisbeitrag $c'/a = 3,19$. Diese Zahlen besagen, daß der elektronenärmeren Verbindung ein kleineres und der elektronenreicheren Verbindung ein größeres Achsverhältnis zukommt als dem Ge. Die Erscheinung ist wieder analog der Morphotropie Cu...Zn, d. h. wir haben bei gleichartiger Ortskorrelation der Elektronen eine Anpassung des Atomgitters an die gegebene Elektronenzahl. Allerdings verhalten sich die Achsverhältnisse nicht wie die Elektronenzahlen der Phasen, vielmehr weichen beide Verbindungen in einer solchen Richtung ab, daß das Besetzungsverhältnis des Valenzelektronengitters kleiner als 1 wird: es ist

$$c'/a(\text{CuSe}) > 7/8 \cdot \sqrt{6} = 2,14$$

und

$$c'/a(\text{Gase}) > 9/8 \cdot \sqrt{6} = 2,75; 10/8 \cdot \sqrt{6} = 3,06.$$

Außerdem ist im vorliegenden Fall einer nicht translatierbaren Ortskorrelation (die Verbindungen sind keine guten Leiter des elektrischen Stromes) die Struktur empfindlich gegen Änderung der Ortskorrelation, d. h. sie reagiert darauf mit Verschiebungen der Lage der Atome. Die Beziehung der Kristallstrukturen von CuSe, Ge und GaSe ist ein Beispiel dafür, daß zu einem besseren Verständnis struktureller Erscheinungen nicht die volle Kenntnis einer Ortskorre-

lation notwendig ist, sondern manchmal nur Teilaussagen benötigt werden.

Wir gehen nun über zur Betrachtung der Struktur des As. Man denke sich die kubisch aufgestellte A4-Struktur von Ge mit eingetragener A1-Korrelation der Valenzelektronen. Durch Verschieben der zwei flächenzentrierten Teilgitter gegeneinander leitet man daraus eine kubisch primitive Struktur her. Durch eine homogene Dehnung der [111]-Achse und kleine unhomogene Verschiebung der Atome folgt daraus bekanntlich die A7-Struktur des As. Stellt man die Strukturen des Ge und des As beide hexagonal auf, so erkennt man ihre Ähnlichkeit. — Die Korrelation der d -Elektronen, deren Wichtigkeit in der Morphotropie Ti...Ge zum Ausdruck kommt, muß sicher bei Kr ganz abgerissen sein, d. h. d -Elektronen verschiedener Atome sind nicht mehr um den mittleren d -Elektronenabstand voneinander entfernt. Dies folgt aus einem Ortskorrelationsvorschlag für die Edelgase, wonach die 8 äußeren Elektronen nach Art eines Würfels mit der Kante $a/4$ (a = Gitterkonstante der 4-atomigen A1-Struktur der Edelgase) jedes Atom umgeben. Ob erst bei Kr oder schon früher die Ortskorrelation der d -Elektronen sich so ändert, daß sie mehr einem Einzentrenproblem angepaßt ist, weiß man nicht. Es liegt daher nahe, bis zum Br die B1-Korrelation der d -Elektronen vorauszusetzen. Die gegenseitige Abstimmung der Korrelation der d -Elektronen findet statt über die engsten Atomabstände der B-Elemente. Es ist bekannt, daß diese Abstände mit zunehmender Atomnummer kleiner werden, obwohl das Atomvolumen größer wird. Die Verkleinerung paßt zu der Tatsache, daß die Erhöhung der Kernladung bei gleichbleibender d -Elektronenzahl den mittleren Abstand verkleinert. Die Auflockerung der Struktur beim Übergang Ge...As...Se...Br dient der Vergrößerung des Valenzelektronenvolumens, d. h. der Erniedrigung der Energie des Valenzelektronengases. Daß die Korrelation des Valenzelektronengases schrittweise von der A1- zur B1-Korrelation übergehen muß, wird dadurch nahegelegt, daß für As keine unverzerrte A1-Korrelation anzugeben ist, die in der Basisebene das Raster von Ge aufweist. Für einige spezielle Ortskorrelationsvorschläge sei auf einen früheren Versuch²¹ hingewiesen. Naturgemäß sind die sich hier einstellenden Ortskorrelationen schwieriger aufzufinden als die der echten Metalle. Vielleicht ist sogar für diese

²³ A. J. BRADLEY, Phil. Mag. **48**, 477 [1924].

²⁴ J. W. EARLEY, Amer. Mineral. **34**, 435 [1949]; SR **12**, 86.

²⁵ K. SCHUBERT, E. DÖRRE u. M. KLUGE, Z. Metallkde. **46**, 216 [1955].

Strukturen auf die nicht gemittelte und relativierte Ortskorrelation zurückzugehen. Daß immerhin schon jetzt einige Beziehungen erkennbar werden, zeigt Tab. 3. Wenn das Ortskorrelationsraster in der Basisebene und die A1-Korrelation beibehalten werden, muß mit steigendem Elektronenbeitrag auch das Achsverhältnis c/a ansteigen. Dies ist bei geeigneter Auswahl der zu vergleichenden Phasen im allgemeinen der Fall. Da der Anstieg jedoch nicht steil genug für eine Beibehaltung der A1-Korrelation ist, hat man anzunehmen, daß eine schrittweise Auffüllung zur B1-Korrelation des Kr stattfindet bei gleichzeitiger Senkung des Besetzungsverhältnisses von 1 auf 0,5. Eine wesentliche Ausnahme von der steigenden Tendenz der Achsverhältnisse bildet die Morphotropie As...Se, die man mit der Morphotropie Sb...Te vergleiche. Im letzteren Fall steigt die Größe der a -Achse um 3,5% und die der c -Achse um 5,2%. Im ersteren Fall dagegen steigt die Größe der a -Achse um 16%, während die c -Achse um 6% fällt. Wir haben also zu erwarten, daß nicht nur die Abwandlungen der Korrelation wie bei der Morphotropie Sb...Te stattfinden, sondern darüber hinaus noch eine Raster-Änderung in der Basisebene des Se: Da $a_{As} : a_{Se} = 0,87 \approx 0,865 = \sqrt{3}/2$ ist, könnte man an eine ähnliche Änderung wie bei der Morphotropie Au...Hg denken oder wegen $2:2,33 = 0,86$ an das Raster $a/2,33$ bzw. $a/2,25$.

Die vorliegende Betrachtungsweise steht nicht im Widerspruch zu einer empirischen Regel für die B-Elementstrukturen, die auf HUGGINS (1922)²⁶, BRADLEY (1924)²⁷ und HUME-ROTHERY (1930)²⁸ zurückgeht und die von diesen Autoren im Sinne der homöopolaren Elektronenpaarbindung gedeutet wurde: die sogenannte $8-N$ -Regel, welche aussagt, daß bei der Valenzelektronenzahl N je Atom in der Elementstruktur gerade $8-N$ enge nächste-Nachbar-Abstände je Atom vorhanden sind. Man denke sich, daß die Valenzelektronen die Korrelation der d -Elektronen abschirmen. Fehlen einige dieser 8 Elektronen, so ist die Abschirmung nicht mehr vollständig, d. h. die d -Elektronen verschiedener Atome können sich gegenseitig korrelativ anpassen und so eine Energieerniedrigung ermöglichen. In welcher Weise sich die Valenzelektronen und damit die Atome nun anordnen, hängt vom Gesamtgitter ab. Es ist aber

das Nächstliegende, daß gerade soviel Rumpfkontaktstellen entstehen, wie Elektronen an der Zahl 8 fehlen, weil bei Ge mit 4 Elektronen gerade 4 Kontaktstellen vorhanden sind.

Strukturen einiger weiterer Elemente

Um energetisch günstige Ortskorrelationen für die Elemente Al, Si, P, S, Cl zu finden, gehen wir von der Ortskorrelation für Ar aus. Nimmt man für die A1-Struktur von Ar⁸ ($a = 5,42 \text{ \AA}$) eine kubisch primitive Korrelation mit $a/4 = 1,35 \text{ kX}$ an, so erhält man 16 Plätze je Atom, also das Besetzungsverhältnis von 0,50. Dieselbe Korrelation kommt beispielsweise dem KCl ($a = 6,28 \text{ \AA}$) zu, mit dem Unterschied, daß sich die 8 äußeren Elektronen des K⁺ auf die unbesetzten Plätze der Ar-Korrelation begeben können und so das Besetzungsverhältnis 1 liefern. In der Struktur des KCl wird gleichsam die Bindung des Ar stabiler gemacht. Solche Stabilisierungen kommen übrigens auch im Gebiet der metallischen Bindung vor (z. B. bei NaTl).

Während im Ar der kleinste Atomabstand $3,83 \text{ \AA}$ ist, finden sich im Cl(A18) Abstände wie 1,82, 2,52, 2,84 und $3,57 \text{ kX}$. Die tetragonal primitive Struktur wurde von KEESOM und TACONIS²⁹ auf Grund von Einkristall- und Pulveraufnahmen aufgeklärt. In die Zelle paßt eine A1-Korrelation, die auf $(a_1 \pm a_2)/6 = 2,02 \text{ kX}$ und $c/3 = 2,06 \text{ kX}$ (vier Plätze je Unterzelle) aufbaut. Die Hälfte aller Atome kann sich gleichzeitig in einer Oktaederlücke des Elektronenplatzgitters befinden, liegt aber nicht genau in dem Mittelpunkt der Lücken. Da jedes Atom 7 Elektronen trägt, wird die asymmetrische Lage der Atome bezüglich der Oktaederlücken besser verständlich. Das Besetzungsverhältnis ist mit 0,56 niedrig in Übereinstimmung mit der leichten Flüchtigkeit der Substanz: Die großen unbesetzten Stellen des Elektronengitters bilden eine erste Annäherung an die völlige Trennung der Atome.

Ähnlich wie für Cl(A18) gibt sich für S(A16) eine niedrig besetzte energetisch vorteilhafte Korrelation. Die Struktur, die von WARREN und BURWELL³⁰ aufgelöst wurde, ist neuerdings sorgfältig verfeinert worden³¹. In die Struktur paßt eine rhombisch verzerrte A1-Korrelation, aufbauend auf $(a \pm b)/8 = 2,09$, $c/12 = 2,04 \text{ kX}$, $\gamma = 102,6^\circ$. Die

²⁶ M. L. HUGGINS, J. Ann. Chem. Soc. **44**, 1841 [1922].

²⁷ A. J. BRADLEY, Phil. Mag. **48**, 477 [1924].

²⁸ W. HUME-ROTHERY, Phil. Mag. **9**, 65 [1930].

²⁹ W. H. KEESOM u. K. W. TACONIS, Physica **3**, 237 [1936]; SB **4**, 3, 83.

³⁰ B. E. WARREN u. J. T. BURWELL, J. Chem. Physics **3**, 6 [1935]; SB **3**, 4, 214.

³¹ S. C. ABRAHAMS, Acta Cryst. **8**, 661 [1955].

starke rhombische Verzerrung hängt möglicherweise zusammen mit der örtlichen Aufspaltung der s- und p-Funktionen der Atome. Mit $8 \cdot 8 \cdot 24 = 1536$ Plätzen je 128-atomige Zelle wird das Besetzungsverhältnis bei S^6 0,50.

Auch für die Struktur der Hochdruckmodifikation des Phosphors P(A17) von HULTGREN, GINGRICH und WARREN³² läßt sich eine A1-Korrelation angeben: $a \cdot 2/3 = 2,21$, $b/2 = 2,19$, $c/5 = 2,10$. Bei 8 Atomen je Zelle ergibt sich das Besetzungsverhältnis $40/(3 \cdot 20) = 0,67$ überraschend hoch, vielleicht hängt dies damit zusammen, daß die Struktur bei erhöhtem Druck besonders leicht entsteht.

Bei Si wird die Gitterkonstante der A1-Korrelation 2,71 kX groß und bei Al liegt die Annahme einer A2-Korrelation mit dem Besetzungsverhältnis (Al^3) von 0,75 nahe³³.

Man erhält mit diesen Vorschlägen die in Abb. 4 gezeigten mittleren Valenzelektronenabstände im Kristall. Man erkennt, daß die Elektronenabstände am Ende der Periode nicht wieder ansteigen wie die Atomabstände. Das Atomvolumen steigt eher wieder an als die Atomabstände, da es die Reserve der lockeren Packung besitzt. Durch die Auflockerung wird der starken Erhöhung der Dichte der Valenzelektronen entgegenwirkt und somit eine zu hohe kinetische und potentielle Energie der Elektronen vermieden.

Eine gewisse Ähnlichkeit zum Auftreten der Sonderstrukturen bei Mn ist zu erblicken in dem Auftreten von Sonderstrukturen bei Actiniden. Die Aufklärung der Struktur des Beta-Urans (30 Atome je Zelle) gelang TUCKER und SENIO³⁴. Daß die Struktur einem Elektronenkriterium genügt, wurde von BLOOM und GRANT³⁵ für die sog. Sigmaphasen bemerkt. Aus der Struktur entnimmt man, daß in die Zelle eine A1-Korrelation mit 250 Plätzen paßt. Bei einer d-Elektronenzahl von 6...7 kommt man zu einem Besetzungsverhältnis von 0,72...0,84.

Auch an anderen Kristallstrukturen von Actiniden lassen sich einfache Beziehungen zwischen den Gitterkonstanten erkennen, die auf Ortskorrelations-einflüsse zurückgehen. Zum Beispiel ist das Achsverhältnis von β -Np, dessen Aufklärung ZACHARIASEN³⁶ zu verdanken ist, $c/a = 0,693 \approx 0,706 = 1/\sqrt{2}$. Dies ist verträglich mit einer kubisch primitiven Korrelation mit den Elementarvektoren $(a_1 \pm a_2)/6$,

$c/3$ und einer Zahl von 13,5 Plätzen je Atom. Erweitert man die Korrelation durch Innenzentrierung, so hat man 27 Plätze auf denen z. B. 15 Elektronen mit dem Besetzungsverhältnis 0,55 untergebracht werden können. Diese Vorschläge mögen jedoch lediglich als Hinweise dienen, da die Gewinnung diskutierbarer Vorschläge ein Studium der Strukturkunde aller Actiniden-Verbindungen voraussetzen würde.

Schlußbemerkung

Die vorliegende Betrachtungsweise stellt eine Erweiterung der Strukturargumente, die mit Atomradien, d. h. mit der Elektronendichte zu tun haben, dar. Nach ihr bewegen sich die äußeren Elektronen wie eine wenig zusammendrückbare Flüssigkeit mit weitgehend unterdrücktem Bahnmoment. Während viele Methoden, das chemische Erscheinungsbild zu verstehen, darauf ausgehen, einen Anhalt für die Wahrscheinlichkeitsamplitude (ψ -Funktion) der Elektronenkonfiguration zu gewinnen (Lineare Kombination von Atomfunktionen bei Forderung starker Überlappung, BLOCH-Funktionen, SLATER-Determinante), gibt unsere Funktion nur eine geringere Aussage, was für bestimmte Zwecke von Vorteil sein kann. Die Methode der BLOCH-Funktionen ist nie bis zu einer Näherung getrieben worden, aus der sich die Ortskorrelation entnehmen ließe, denn diese Methode geht nur auf den Grundzustand aus, während an der Ortskorrelation auch angeregte Zustände teilnehmen.

Ebenso wie die Atomradien-Kenntnisse aus der Struktur-Erfahrung stammen, müssen auch Ortskorrelations-Kenntnisse aus ihr hergeleitet werden.

Ebenso wie die bekannten Strukturargumente ihre Vertrauenswürdigkeit dadurch gewinnen, daß ein größerer Erfahrungsbereich durch sie besser verständlich wird, müssen die vorgeschlagenen Ortskorrelationen einen größeren Erfahrungsbereich besser verständlich machen, d. h. ihn auf Einfacheres zurückführen.

Ebenso wie die früheren Strukturargumente keine hinreichenden, sondern nur notwendige Bedingungen für das Auftreten von Kristallstrukturen liefern, können auch Ortskorrelationsargumente nicht beanspruchen, eine vollständige „Erklärung“ aller

³² R. HULTGREN, N. S. GINGRICH u. B. E. WARREN, J. Chem. Phys. **3**, 352 [1935]; SB **3**, 6, 209.

³³ K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **46**, 43 [1955].

³⁴ C. W. TUCKER u. P. SENIO, Acta Cryst. **4**, 425 [1951]; **6**, 753 [1953].

³⁵ D. S. BLOOM u. N. J. GRANT, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **197**, 88 [1953].

³⁶ W. H. ZACHARIASEN, Acta Cryst. **5**, 664 [1952].

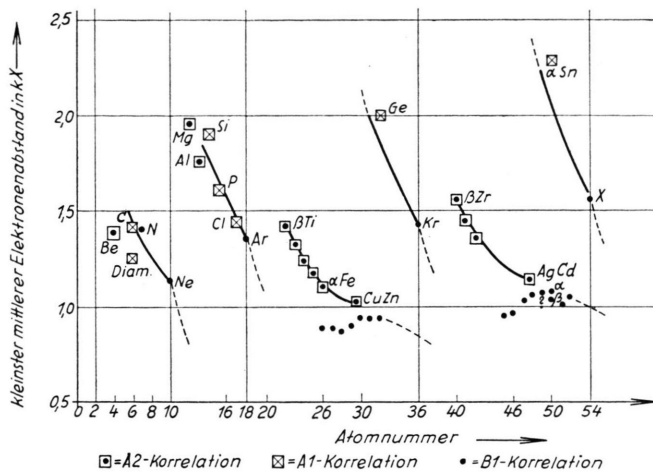


Abb. 4. Mittlere Abstände der Außenelektronen einiger Elemente bei einigen Ortskorrelationsvorschlägen.

Kristallstrukturen zu geben. Wenn gleich der Ortskorrelationsbegriff durch legitime Operationen an legitimen Begriffen gewonnen wurde, sollen die vorliegenden Vorschläge nur eine erste Diskussionsgrundlage geben für eine Induktion, die zwar von einem breiten Erfahrungsgut ausgeht, aber auch eine Struktur aus sehr vielen Möglichkeiten sucht.

Ebenso wie frühere chemische Vorstellungen durch quantenmechanische Überlegungen verfeinert wurden (Theorie der heteropolaren Bindung, Theorie der homöopolaren Bindung usw.), ist zu vermuten, daß auch für die Ortskorrelationsvorstellung eine Verfeinerung möglich ist.

Die Frage, warum gerade eine bestimmte und keine andere energetisch niedrige Ortskorrelation verwirklicht ist, kann erst angegriffen werden, wenn die hier bearbeitete Aufgabe erledigt ist. Die vorliegende Erörterung diene vornehmlich dem Zweck, Hinweise zu sammeln dafür, daß eine gitterartige Ortskorrelation gewisser Elektronen von Bedeutung für die Struktur ist, in der eine Phase kristallisiert. Als Hinweis darauf wurden annähernd ganzzahlige Verhältnisse bei Atomlagenparametern und Gitterkonstanten betrachtet. Diese Ganzzahligkeitsverhältnisse wurden bislang entweder nicht beachtet oder als Zufall angesehen. Es schälten sich dabei wenige Elektronengasstrukturen heraus, z. B. A2, B1, A1, einige Tatsachen über Elektronenabzählungen, z. B. Zerfall des Gases in zwei Korrelationen bei Ge, und einige Prozesse, wie Einschlebung von Elektronenplatzebenen mit oder ohne Verzerrung der Struktur. In Abb. 4 und 5 sind die mittleren Elektronenabstände und die Platzzahlen je

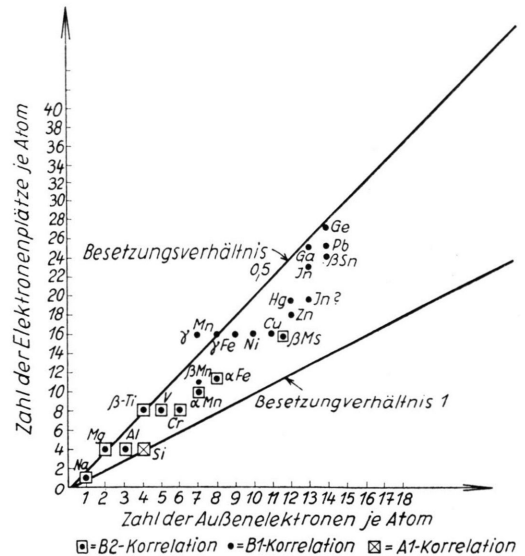


Abb. 5. Zahl der Plätze je Atom bei einigen Ortskorrelationsvorschlägen.

Atom für die behandelten Ortskorrelationsvorschläge zusammengestellt. Dieses Material ist in gewisser Weise dem System der Atomradien der Elemente zu vergleichen, das auch zuerst hypothetisch war, aber im Laufe der Zeit eine Verbesserung und Bestätigung erhielt.

Ein weiterer Schritt bei der Entwicklung unserer Betrachtungsweise besteht darin, die einzelnen Ortskorrelationsvorschläge für die verschiedenen Strukturfamilien wahrscheinlicher zu machen. Es ist dies ein Problem der indirekten Strukturforschung, wie es sich den Kristallographen vor Entdeckung der Röntgenbeugung stellte und wie es nur durch Berücksichtigung eines breiten Erfahrungsmaterials über Kristallstrukturen gelöst werden kann. Vermutlich läßt sich die Röntgenbeugung so verfeinern, daß auch direkte Beweise der Ortskorrelation der Elektronen erbracht werden können. Wenn die einzelnen Ortskorrelationen wahrscheinlicher gemacht sind, so ist damit gleichzeitig ein neues System aller Kristallstrukturen geschaffen, das gestattet, die kristallchemische Erfahrung besser zu überblicken. Umgekehrt wird das System der Kristallstrukturen erlauben, Rückschlüsse auf das Verhalten der Ortskorrelation bei Änderung äußerer Parameter, wie Druck, Temperatur, Substitution von Atomen usw., zu machen. Eine quantitativ verfeinerte Erfassung der energetischen Einflüsse der Ortskorrelation wird schließlich erlauben, ein besseres Verständnis für die energetische Seite der Festkörperchemie zu gewinnen.

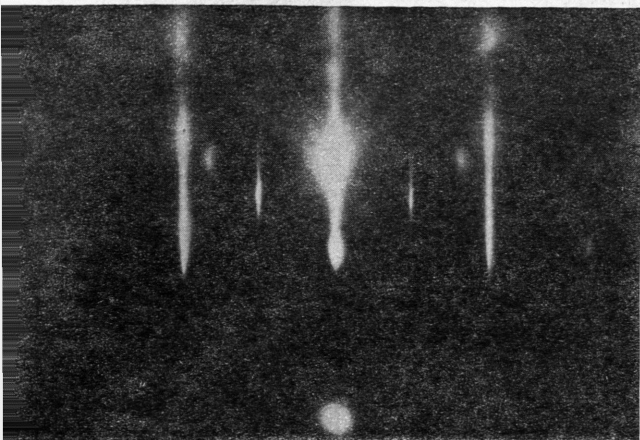


Abb. 1 a.

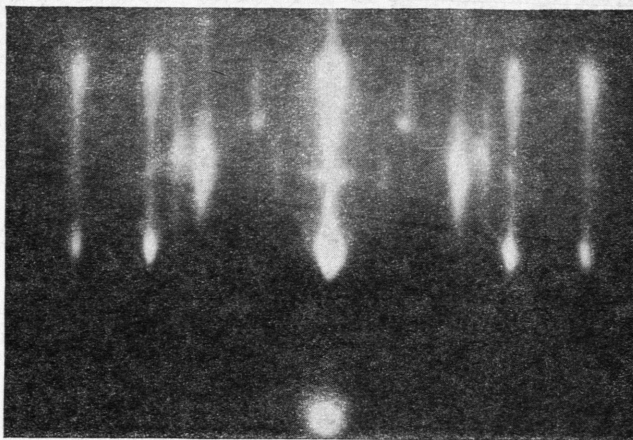


Abb. 1 b.

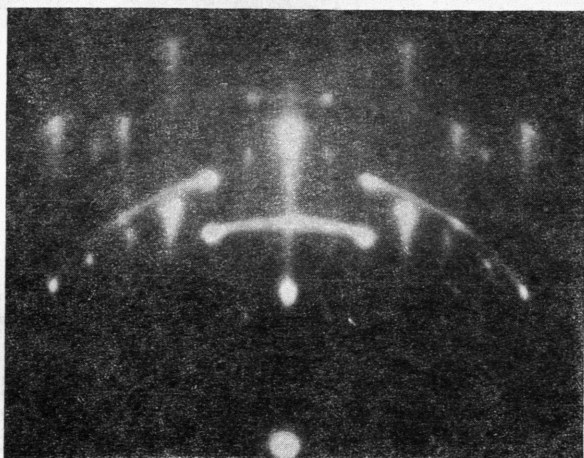


Abb. 1 c.

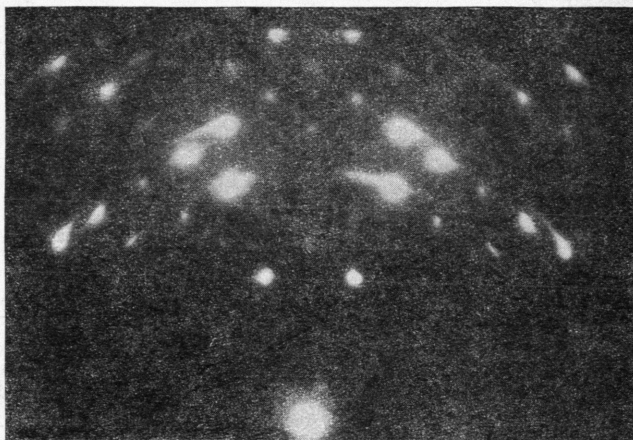
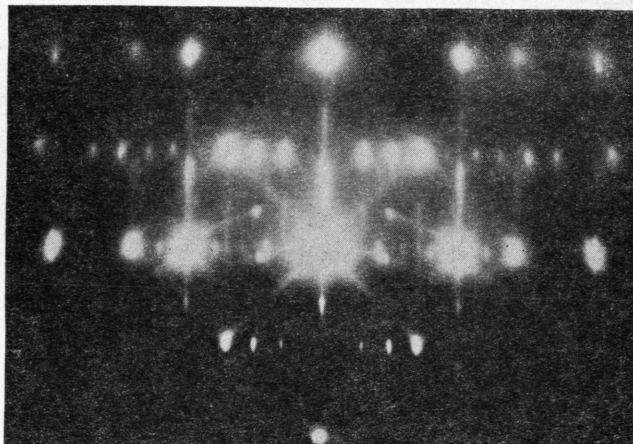


Abb. 1 d.

Abb. 1. Interferenzbilder einer LiF-Schicht auf KBr-Unterlage, [110]-Azimut der Unterlage, Unterlagentemperatur: 190°C , mittlere Schichtdicken: a) einige Atomlagen, b) einige 10 Å, c) zwischen 200 und 400 Å, d) etwa 1500 Å.

Abb. 2. Interferenzbild einer NaF-Schicht auf KJ, [110]-Azimut der Unterlage, $T_u=270^{\circ}\text{C}$, mittlere Schichtdicke: etwa 100 Å.



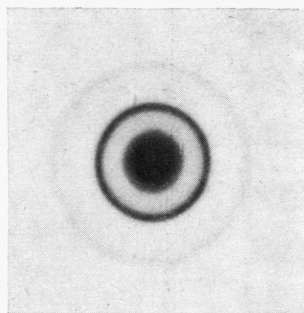


Abb. 2. Jod feinkristallin (mit Gitterstörungen).

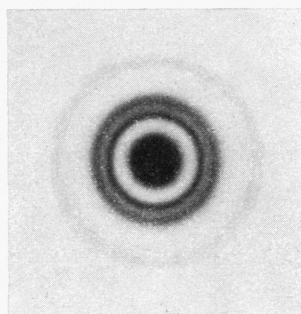


Abb. 3. Jod amorph.

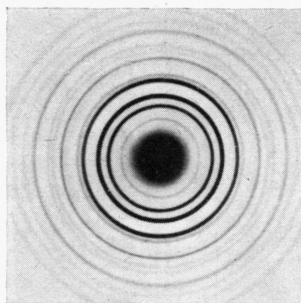


Abb. 4. Jod kristallin, durch Erwärmen von J_{amorph} erhalten.