

Über einige Beziehungen zwischen Kristallstrukturen

II. Strukturen mit kommensurabler Ortskorrelation der Partner
(Cu_2Mg , CaCu_5 , NaZn_{13} und Verwandte)

Von KONRAD SCHUBERT

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart
(Z. Naturforsch. 11 a, 999—1010 [1956]; eingegangen am 7. September 1956)

Ausgehend von Deutungen für den Bindungszustand der Strukturen der chemischen Elemente erkennt man, daß es Zwischenphasenstrukturen gibt, die sich dadurch aus Elementstrukturen herleiten, daß man in bestimmter Weise ein, zwei oder drei Atome der Elementstruktur durch Atome eines anderen Elementes ersetzt. Die Ortskorrelation der Elektronen in dem verbleibenden Gitter wird als eng verwandt der Ortskorrelation im Ausgangsgitter angesehen und außerdem als geometrisch zur Ortskorrelation in der neuen Komponente passend. Neben diesen „Mehrfachersetzungsstrukturen“ gibt es Gitter, in denen eine Komponente zwar nicht mehr ihre Elementstruktur im Teilgitter nachbildet, aber wenigstens die Ortskorrelation der Elektronen. Diesen Strukturen werden entgegengestellt Gitter, in denen man annehmen kann, daß durch den Zusatz einer anderen Komponente die Ortskorrelation des Elements geändert wird. Es werden eine Anzahl von Beispielen für die verschiedenen Möglichkeiten besprochen.

A 2-Strukturen und dichteste Kugelpackungen mit Einfachersetzung

In einer früheren Mitteilung¹ war gezeigt worden, daß es möglich ist, bei den Elementstrukturen der Übergangsmetalle Ortskorrelationsvorschläge für die Außenelektronen anzugeben, die gewisse Zusammenhänge bei den Gitterkonstanten und Strukturen besser zu verstehen gestatten. Unter Außenelektronen verstehen wir bei T-Metallen alle Elektronen außerhalb der äußersten vollbesetzten Edelgasschale^{2, 3, 4}. In anderen Fällen sind jedoch andere Elektronenabzählungen zu benützen¹. Die genannten Vorschläge werden nicht auf den ersten Anhieb alle die richtigen sein, vielmehr wollen wir zuerst erkennen, daß es ein System von Ortskorrelationsvorschlägen erster Näherung für die Gesamtheit aller Kristallstrukturen gibt, das gestattet, einige Erfahrungsdaten besser zu verstehen. Wenn diese Aufgabe gelöst ist, sollen durch eingehendere Untersuchung dieses Systems von Vorschlägen Gesetzmäßigkeiten für Ortskorrelationen gefunden werden, die gestatten, das System zu verbessern.

Ein Ergebnis der zusammenfassenden Diskussion der Elementstrukturen war, daß eine gewisse Wiederkehr im Auftreten der Kristallstrukturen in Ab-

hängigkeit von der Elektronenkonzentration herrscht. Da es nun eine bekannte Regel ist⁵, daß die Gleichheit der Elektronenkonzentration häufig eine Begleiterscheinung der Isotypie von Kristallstrukturen ist, wird man vermuten, daß auch binäre und höhere Legierungsphasen in Elementstrukturen kristallisieren können bzw. in Strukturen, die sich von diesen nur wenig unterscheiden. Daß dies in der Tat der Fall ist, geht aus Abb. 1 hervor⁶. Es umfaßt die heutige strukturelle Kenntnis über die Typen A 2, A 3, A 1 und macht die genannte quasi-periodische Abhängigkeit der Struktur von der Außenelektronenkonzentration auch bei Legierungen deutlich. Die ferromagnetischen Elemente mit ihren Legierungen sind durch eine besondere Bezeichnungsweise hervorgehoben, wenn sie sich strukturell abweichend von ihren Homologen verhalten. Es ist zu bemerken, daß die HUME-ROTHERYSchen Regeln für das Auftreten der α -Messing-Grenze, der β -Messing- und der ε -Messing-Strukturen sich als Sonderfälle der Gesetzmäßigkeit einordnen. Ferner bemerkt man, daß in die Lücke zwischen 6 und 7 Außenelektronen die β -Uran- und β -Wolfram-Strukturen passen.

Der Prozeß, nach dem sich Phasen mit Elementstruktur bilden, die nicht notwendig Randphasen in binären (oder höheren) Legierungssystemen sind,

¹ K. SCHUBERT, Z. Naturforsch. 11 a, 920 [1956].

² A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handbuch der Physik 24/2, 412 [1933].

³ K. SCHUBERT, Z. Metallkde. 44, 254 [1953].

⁴ W. HUME-ROTHERY u. B. R. COLES, Adv. Phys. 3, 149 [1954].

⁵ K. SCHUBERT u. H. FRICKE, Z. Naturforsch. 6 a, 781 [1951].

⁶ Die Anfertigung des Bildes verdanke ich Herrn Dipl.-Phys. W. BURKHARD.



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.

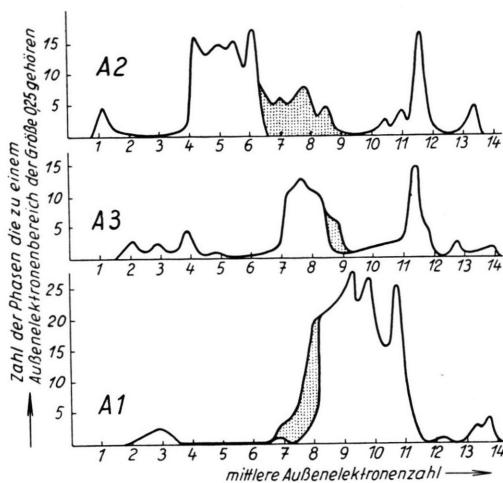


Abb. 1. Häufigkeitsverteilung von 90 A 2- und B 2-Phasen, 70 A 3- und DO_{19} -Phasen und 115 Al-L1_2 - und L1_0 -Phasen in Abhängigkeit von der mittleren Außenelektronenkonzentration. Punktiert: Phasen mit überwiegend ferromagn. Komponenten. Mischkristalle von Elementen sind dann aufgeführt, wenn die Differenz der mittleren Elektronenkonzentration der Ränder 0,25 übersteigt. Phasen, bei denen die Differenzen des Elektronenbeitrags der Partner 5 überschreitet, sind nicht aufgezählt.

kann kurz als Einfach-Ersetzung (Substitution) bezeichnet werden. Dabei dürfen die Elektronenbeiträge der Partner im einzelnen von den Elektronenbeiträgen des Elements abweichen, wenn nur die Elektronenkonzentration, d. h. die mittlere Zahl der Außenelektronen je Atom die gleiche ist. Wenn die Elektronenbeiträge zu sehr voneinander abweichen, hat natürlich der Mittelungsprozeß keinen Sinn mehr, weil sich keine der Elementstruktur ähnliche Ortskorrelation mehr ausbilden kann. — Daß außer diesen elektronischen Bedingungen auch „geometrische“ Faktoren mit entscheiden, ob eine Substitution energetisch möglich ist oder nicht, wurde früh erkannt und häufig diskutiert^{7, 8, 9, 10}.

Als bemerkenswerte Begleiterscheinung obiger Zusammenstellung sei darauf hingewiesen, daß eine besonders hohe Übergangstemperatur der Supraleitung nach MATTHIAS¹¹ bei den Außenelektronenkonzentrationen 5 und 7 anzutreffen ist. Bei der Elektronenkonzentration 5

ist die Korrelation vom Cr-Typ noch ziemlich wenig aufgefüllt, und bei 7 ist die Korrelation vom Ru-Typ noch ziemlich wenig aufgefüllt. Bei 12 und 13 (weiche Supraleiter) liegt eine überfüllte B1-Korrelation vor. Diese Zusammenhänge legen nahe, daß es ein Besetzungsverhältnis gibt, das keine Supraleitung zeigt, und daß eine Abweichung von diesem Besetzungsverhältnis zu höheren Übergangstemperaturen führt. Da ein positiver oder negativer Elektronendefekt die spezifische Elektronenwärme erhöhen wird, paßt zu obiger Beziehung auch die Relation von DAUNT¹², wonach die Konstante γ (aus der Gleichung für die spezifische Wärme $C = \beta T^3 + \gamma T$) bei einer Anzahl von supraleitenden Elementen proportional zur Übergangstemperatur ist. Eine weitere Beziehung besagt, daß die harten Supraleiter zur A 2-Korrelation und die weichen zur B1-Korrelation gehören. Durch diese Bemerkung ist eine Verbindung hergestellt zu älteren, der vorliegenden Betrachtungsweise verwandten Ideen^{13, 14}.

Dichte Packungen mit Zweifachersetzung

Außer dem Prozeß der Einfachersetzung ist in einer dichtesten Kugelpackung ein Prozeß denkbar, bei dem zwei Atome in der Packung durch ein Atom ersetzt werden (Zweifach-Ersetzung). Ein solcher Prozeß ist zweifellos in statistischer Weise möglich, nur wurde er bislang nicht beobachtet, weil die zu seinem Beweis erforderlichen Dichtemessungen nicht einfach sind. Er wird aber dann sofort beobachtbar, wenn möglichst viele zweifachersetzende Atome in der Struktur sind. In der Tat sind solche Strukturen seit langem bekannt. Wie EWALD und HERMANN bemerkten¹⁵, liegt er in der C15-Struktur von Cu_2Mg ¹⁶ vor und ebenso in den Strukturen von $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{C}14)$ ¹⁷ und $\text{Ni}_2\text{Mg}(\text{C}36)$ ¹⁸, die Stapelverwandte der C15-Struktur sind. Die heute bekannten Isotypen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Diese AB_2 -Strukturen werden als LAVES-Phasen bezeichnet, weil LAVES auf die Homöotypie besonders hinwies¹⁹; weil er auf die Wichtigkeit der Bindung in den Teilgittern hinwies, die aus der Tatsache folgt, daß die beobachteten BB-Abstände kleiner und die beobachteten AB-Abstände größer als die aus

⁷ V. M. GOLDSCHMID, Skr. Norske Vid. Akad. Oslo **2**, 83 [1926].

⁸ H. G. GRIMM, Handbuch der Physik **24/2**, 1096 [1933]; dort weitere Literatur.

⁹ W. HUME-ROTHERY, G. W. MABBOTT u. K. E. CHANNELL EVANS, Phil. Trans. A **233**, 1 [1934].

¹⁰ E. SCHEIL, Z. Metallkde. **34**, 242 [1942].

¹¹ B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. **97**, 74 [1955]; **100**, 626 [1955]; **92**, 874 [1953].

¹² J. G. DAUNT, Phys. Rev. **80**, 911 [1950].

¹³ F. HABER, Verh. Dtsch. Physik. Ges. **13**, 1117 [1911]; S. B. Preuß. Akad. **1909**, 506, 990. — J. STARK, Jahrb. Rad. Elektr. **9**, 188 [1912].

¹⁴ F. A. LINDEMANN, Phil. Mag. **29**, 127 [1915].

¹⁵ P. P. EWALD u. C. HERMANN, Strukturber. der Z. Krist. **1**, 490 [1931].

¹⁶ J. B. FRIAUF, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 3107 [1927].

¹⁷ J. B. FRIAUF, Phys. Rev. **29**, 35 [1927].

¹⁸ F. LAVES u. H. WITTE, Metallwirtschaft **14**, 645 [1935].

¹⁹ F. LAVES u. K. LÖHBERG, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math. Phys. Klasse N. F. **1**, 59 [1934]; SB **3**, 312.

C 14	C 15	C 14	C 15
CaLi ₂		TiFe ₂	CeFe ₂
KNa ₂		ZrFe ₂	GdFe ₂
VBe ₂	TiBe ₂	Zr _{0.8} Fe _{2.2} (C 36)	ZrFe ₂
CrBe ₂		NbFe ₂	
MoBe ₂	FeBe ₅	TaFe ₂	UFe ₂
WBe ₂	PdBe ₅	ZrRu ₂	
MnBe ₂	CuBe ₃	ZrOs ₂	UOs ₂
ReBe ₂	AgBe ₃ [H]	ZrIr ₂	CeCo ₂
FeBe ₂	AuBe ₅	Ti _{0.8} Co _{2.2} (C 36)	TiCo ₂
CaMg ₂		Nb _{0.8} Co _{2.2} (C 36)	ZrCo ₂
SrMg ₂	LaMg ₂ [H]	Ta _{0.8} Co _{2.2} (C 36)	NbCo ₂
BaMg ₂	CeMg ₂ [H]		TaCo ₂
		CaAl ₂	UCo ₂
		LaAl ₂	UIr ₂
		CeAl ₂	LaNi ₂
		UAl ₂	CeNi ₂
ZrV ₂		UNi ₂	PrNi ₂
			CePt ₂
	Ti ₂ Cr ₃		MgCu ₂
	ZrCr ₂		NaAu ₂
	NbCr ₂	CdCu ₂	PbAu ₂
TiCr ₂ [H]	TaCr ₂		BiAu ₂
ZrCr ₂ [H]	ZrMo ₂	MgZn ₂	
TaCr ₂ [H]	ZrW ₂	TiZn ₂	ZrZn ₂
TiMn ₂	GdMn ₂	CaCd ₂	KBi ₂
ZrMn ₂			
ThMn ₂			
NbMn ₂			
TaMn ₂			
ZrRe ₂	UMn ₂		

Tab. 1. Binäre LAVES-Phasen, Substanztabelle.

den Radien zu berechnenden sind¹⁸; weil er die Gesetze des Übergangs der Typen ineinander untersuchte^{20, 21} und weil er die Verbreitung der Gitter eingehend studierte²². Aus der Volumengleichheit zweier B-Atome mit einem A-Atom in einer Struktur mit Zweifachersetzung folgt der Wert des Radienquotienten $r_B/r_A = \sqrt[3]{2} = 1,26^{27}$. Aus geometrischen Betrachtungen beim C 15-Typ folgt der Wert $\sqrt[3]{3/2} = 1,23^{23, 18, 24}$, und ein Mittelwert aus einer größeren Zahl von LAVES-Phasen ist 1,206²⁵. Die den obigen Ersetzungsmechanismus ermöglichte

Tatsache der guten Raumerfüllung und weitere geometrische Eigenschaften wurden außer von den genannten Verfassern auch von SCHULZE²⁶ besprochen. Weitere meist geometrische Erörterungen verdankt man DEHLINGER und SCHULZE²⁴, BOKI und WAINSTEIN²⁷, BERRY und RAYNOR²⁸, KRIPJAKEWITSCH und TSCHERKASCHIN^{28a} und anderen.

Daß die mit den Radienquotienten zusammenhängenden Strukturargumente nicht hinreichend für das Auftreten der Strukturen sind, erkennt man z. B. daran^{29, 30}, daß Ni mit Ti, Zr, Nb, Ta keine LAVES-Phasen bildet, sondern die Phasen TiNi₃(DO₂₄), ZrNi₃(A 3 Verzerrt), NbNi₃(A 3 V), TaNi₃(A 3 V), in denen nicht *zwei* Ni-Atome ersetzt werden, sondern nur eines. Eine analoge Beziehung fanden HEAL und WILLIAMS³¹: UOs₂(C 15), UIr₂(C 15), UPt₃(DO₁₉), UPd₃(DO₂₄), [allerdings URu₃(L1₂)]. Trotz des günstigen Radienquotienten schlägt also die Zweifachersetzung in eine Einfachersetzung um.

Neben den eben besprochenen geometrischen Gesetzmäßigkeiten stellten LAVES und WITTE²¹ eine elektronische Gesetzmäßigkeit. Sie untersuchten ternäre Legierungen mit Magnesium und kleineren Atomen und hielten durch das Festhalten des Magnesiums die geometrischen Einflüsse einigermaßen konstant, variierten aber die Zahl der Valenzelektronen je Atom (Valenzelektronenkonzentration). Dabei stellte sich heraus, daß etwa folgender Zusammenhang zwischen der Valenzelektronenkonzentration und dem Gittertyp bestand:

$$0,7 \dots 0,9 \quad 1,0 \dots 1,8 \quad 1,8 \dots 1,9 \quad 1,9 \dots 2,2 \\ \text{C 36} \qquad \text{C 15} \qquad \text{C 36} \qquad \text{C 14}$$

Diese Gesetzmäßigkeit ist noch einer Erweiterung fähig, auf die KUO³² hinwies. Er betrachtete LAVES-Phasen zwischen bestimmten T-Metallen, nämlich Ti, Zr, Nb, Ta einerseits und V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu andererseits und erhielt folgendes Bild, das wir durch Hinzufügen einiger Strukturangaben erweitern: Tab. 2.

Man erkennt daraus folgendes: Die Elemente Ti, Zr, Nb, Ta bilden mit V eine A 2-Struktur, d. h. die

²⁰ (F. LAVES) W. DÖRING, Metallwirtschaft 14, 918 [1935].
²¹ F. LAVES u. H. WITTE, Metallwirtschaft 15, 15, 840 [1936].
²² F. LAVES, Naturwiss. 27, 65 [1939]; dort weitere Literatur.
²³ E. ZINTL u. A. HARDER, Z. phys. Chem. B 16, 206 [1932].
²⁴ U. DEHLINGER u. G. E. R. SCHULZE, Z. Krist. 102, 377 [1940].
²⁵ F. LAVES u. H. J. WALLBAUM, Z. anorg. allg. Chem. 250, 110 [1942].

²⁶ G. E. R. SCHULZE, Z. Elektrochem. 45, 849 [1939].

²⁷ G. B. BOKI u. E. E. WAINSTEIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR 40, 232 [1943].

²⁸ R. L. BERRY u. G. V. RAYNOR, Acta Cryst. 6, 178 [1953].

^{28a} P. J. KRIPJAKEWITSCH u. E. E. TSCHERKASCHIN, Usp. Chim. 19, 361 [1950]. Die Arbeit wurde mir leider erst nach Fertigstellung des Satzes vorliegender Betrachtung bekannt. Die unten besprochene Zusatzbedingung für das Auftreten von LAVES-Phasen wird von den Autoren in ähnlicher Weise formuliert, ferner wird MgZn und W₆Fe₇ besprochen.

²⁹ F. LAVES u. H. J. WALLBAUM, Naturwiss. 27, 674 [1939].

³⁰ H. J. WALLBAUM, Naturwiss. 31, 91 [1943].

³¹ T. J. HEAL u. G. J. WILLIAMS, Acta Cryst. 8, 494 [1955].

³² K. KUO, Acta Met. 1, 720 [1953].

A \ B	V 1,36	Cr 1,28	Mn 1,31	Fe 1,27	Co 1,26	Ni 1,24	Cu 1,28
Ti 1,45	A 2 1,07	[H] C 14 C 15 1,13	C 14 1,11	C 14 1,14	+Co C 36 C 15 1,15	TiNi ₃ (DO ₂₄) 1,17	TiCu ₃ (A3V) 1,13
Zr 1,60	C 14 1,18	[H] C 14 C 15 1,25	C 14 1,22	+Fe C 15 1,26	C 15 1,27	ZrNi ₃ (A3V) 1,29	ZrCu ₃ 1,25
Nb 1,47	1,08	C 15 1,15	C 14 1,12	C 14 1,16	+Co C 36 C 15 1,17	NbNi ₃ (A3V) 1,18	1,15
Ta 1,46	A 2 1,08	[H] C 14 C 15 1,14	C 14 1,11	C 14 1,15	+Co C 36 C 15 1,16	TaNi ₃ (A3V) 1,18	1,14

Tab. 2. AB₂-Strukturen bei einigen T-T-Legierungen. Zahlen bedeuten Atomradien für 12-Koordination bzw. Radienquotienten. C 14=MgZn₂-Typ; C 15=MgCu₂-Typ; C 36=MgNi₂-Typ. [H]=Hochtemperaturmodifikation; +Fe=bei Überschuß von Fe; A 3 V=A 3 mit Verzerrung.

„interpolierte“ Elementstruktur (Prozeß der Einfachersetzung), wenn der Radienquotient nicht zu sehr von 1 abweicht; weicht er erheblich von 1 ab, so stellt sich eine C 14-Struktur ein (Zweifachersetzung). Mit Cr bildet sich bei Raumtemperatur stets eine C 15-Struktur, aber bei höheren Temperaturen eine C 14-Struktur. Diese Tatsache ist in Übereinstimmung mit der Regel¹, daß bei höheren Temperaturen die Struktur der elektronenreichen Nachbarn stabil wird. Mit Mn und Fe bildet sich stets eine C 14-Struktur, außer bei Fe₂Zr(C 15). Mit Co bilden sich wieder vorwiegend C 15-Strukturen. Mit Ni und Cu bilden sich dagegen, wie oben bereits erwähnt, Varianten der A 3-Struktur, und mit Zn gibt es TiZn₃(L₁₂) und ZrZn₂(C 15). Man entnimmt aus dieser Zusammenstellung also, daß eine Art periodischer Abhängigkeit der Stapelvariante von der Außenelektronenkonzentration herrscht.

Diese periodische Abhängigkeit steht in Analogie zu dem periodischen Auftreten beispielsweise der A 3- oder A 2-Struktur. Hier haben wir die Mg-, Sc-, Ti-Gruppe, die Tc-, Ru-Gruppe, die ε -Messing-Phasen und die Tl-Gruppe. Bei der A 2-Struktur gibt es die Gruppen des Li-, des V-, Cr-, des β -Messings und des Tl[H]. — Es liegt nahe, die LAVES-Phasen nach einem umgekehrten Zweifachersetzungsmechanismus den unsubstituierten dichtesten Kugelpackungen zuzuordnen und anzunehmen, daß in dem B-Teilgitter einer LAVES-Phase ein solcher Bindungs-

zustand herrscht, der jeweils die hexagonale oder kubische Symmetrie erzeugt.

So stellt man beispielsweise fest, daß die einzige LAVES-Phase mit Bi als B-Komponente kubisch ist, man hat sie dem (kubischen) Pb zuzuordnen. Alle LAVES-Phasen mit Al als B-Komponente sind kubisch, sie sind dem (kubischen) Al zuzuordnen. Mit Zn bzw. Cd haben wir MgZn₂, CaCd₂ und TiZn₂(C 14) und ZrZn₂(C 15). Will man die C 14-Vertreter MgZn₂ und CaCd₂ den ε -Messingphasen zuordnen, so hat man das ZrZn₂ dem kubischen Bindungszustand zuzuordnen, der dem In legiert mit etwa 10% Cd bei höherer Temperatur zukommt. Mit Cu und Ni und ihren Homologen haben wir 8 kubische und 3 hexagonale Strukturen, nämlich UNi₂, CdCu₂, MgNi₂. Die ternären Legierungen MgNi₂ → MgZn₂ mit der Strukturenfolge C 36 → C 15 → C 14³³ legen nahe, daß das MgNi₂ dem Co zuzuordnen ist und das MgZn₂ dem Ni bzw. Cu, wenn das MgZn₂ den A 3 ε -Strukturen zugeordnet werden soll. Hier wird also die wirksame Elektronenzahl des Ni durch den elektronenarmen Partner erniedrigt. Die ternären Legierungen UCo₂ → UNi₂ mit C 15 → C 36 → C 14³⁴ legen nahe, daß das UNi₂ dem ε -Messing zuzuordnen ist. Hier wird also durch das elektronenreiche U die wirksame Elektronenzahl des Ni erhöht. Ein gleiches gilt für CdCu₂(C 14). — Bei Co und seinen homologen Elementen treffen wir A 3- und A 1-Gitter an. Es ist

³³ K. H. LIESER u. H. WITTE, Z. Metallkde 43, 396 [1952].

³⁴ G. B. BROOK, G. J. WILLIAMS u. E. M. SMITH, J. Instn. Met. 83, 271 [1954/55].

also nicht verwunderlich, wenn wir ebenfalls C 14- und C 15-Gitter finden. Bei elektronenreichen A-Komponenten, wie U, stellt sich mit Co und Ir der kubische Typ ein. Diese Erscheinung ist analog dazu, daß UNi_2 zum ϵ -Messing gehört. Der Elektronenreichtum der A-Komponente verlagert die Zuordnung der B-Komponente zu höheren Elektronenkonzentrationen hin. NbCo_2 und TaCo_2 gehören ebenfalls zum kubischen Typ. Die Neigung, Co im Überschuß aufzunehmen, deutet wohl auf die Neigung des Ni hin, Ni_3X -Phasen zu bilden. Das Ir bildet ZrIr_2 (C 14) und UIr_2 (C 15) und spiegelt damit die Strukturen des Co wieder. Fe, Ru, Os bilden 5 C 15- und 7 C 14-Gitter; läßt man als A-Element keine Lanthaniden zu, so lauten die Zahlen sogar 3 und 7. Damit ist wieder die Tatsache, die schon bei den Elementstrukturen auftritt, festzustellen, daß die Elemente Fe, Ru, Os stärker zum hexagonalen Gitter neigen als zum kubischen. Bei Mn, Tc, Re haben wir 2 C 15- und 6 C 14-Gitter in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an den Elementen. Mit Cr kommen wieder C 15-Typen und bei höheren Temperaturen nach der genannten Polymorphieregel C 14-Typen. Die dem Cr homologen Elemente kristallisieren im A 2-Gitter, hier ist also bei den Elementen keine A 1-Struktur stabil, wohl aber bei den LAVES-Phasen. Ein analoges gilt für ZrV_2 (C 14). — Mit Ti, Sc und ihren Homologen als B-Komponente sind keine LAVES-Phasen stabil, obwohl sie nach geometrischen Gründen möglich wären. Auch hier zeigt sich wieder, daß elektronische Bedingungen von wesentlichem Einfluß sind. — Mit Li, Be und ihren Homologen ist die obige Regelmäßigkeit wieder erfüllt: Die Mehrzahl der Verbindungen ist hexagonal und bei besonders elektronenreichen A-Komponenten treten kubische Gitter auf. Das TiBe_2 (C 15) scheint eine Ausnahme von dieser Regel zu sein.

Wir haben damit eine nahezu lückenlose Zuordnung der LAVES-Phasen zu elementartigen Phasen erhalten. Diese Zuordnung ist unabhängig von den Deutungen des Bindungszustandes dieser Phasen, aber jedes Argument, welches hilft, die Morphotropien der Elementstrukturen besser zu verstehen, hilft auch die Morphotropien der LAVES-Phasen besser zu verstehen. Ferner enthält unsere Zuordnung eine neue Bedingung für das Auftreten einer LAVES-Phase, die eine große Menge geometrisch zulässiger,

denkbarer LAVES-Phasen ausschließt: Die B-Komponente muß als Element in einer dichtesten Kugelpackung kristallisieren oder wenigstens im periodischen System nahe einer solchen stehen. LAVES-Phasen können also nicht von Komponenten aus dem ganzen periodischen System gebildet werden. Die neue Bedingung ist als Aussage über die Stellung im periodischen System zugleich eine elektronische Aussage. Sie tritt an die Stelle der Bedingung²⁶ — daß bei der B-Komponente die zweitäußerste Schale nicht abgeschlossen sein dürfe —, die zwar zu einer größeren Zahl von LAVES-Phasen paßt, aber wie LAVES und WALLBAUM²⁵ bemerkten, zu einer Anzahl von LAVES-Phasen nicht paßt. — Auch für die A-Komponente gilt eine ähnliche Bedingung. Elemente, die nicht in der Nachbarschaft einer A 2-Pakkung stehen, d. h. die Neigung zu dem zugehörigen Bindungszustand haben, kommen in der Tat nicht als A-Komponente vor. Für Cu, Ag, Au hat man das β -Messing als Nachbarstruktur zu nehmen. — Über die Korrelation zwischen den Elektronen der A- und der B-Komponenten wissen wir nichts näheres. Die Maschenweite der Korrelation des A-Atoms ist meistens zu der des B-Atoms passend. Wir können also in den LAVES-Phasen Strukturen aus zwei Partnern mit kommensurabler Korrelation erkennen.

Die Zuordnung der LAVES-Phasen zu dichtest gepackten elementartigen Phasen wird außer von obigen Argumenten auch noch durch das Elektronenkonzentrationsgesetz von LAVES und WITTE²¹ gestützt. Es wurde nämlich darauf hingewiesen, daß dieses Gesetz nach geeigneter Umrechnung mit dem Gesetz für die elektronenreiche Grenze von α -Messingphasen übereinstimmt³⁵, also nicht als ein neues Gesetz aufzufassen ist, sondern nur als neuer Fall des Gesetzes bei messungartigen Legierungen.

Eine weitere Stütze unserer Zuordnung bilden ternäre Legierungen. Nach der Elektronenkonzentrationsregel⁵ ist zu erwarten, daß, ausgehend von binären LAVES-Phasen, solche in ternären Legierungssystemen gefunden werden können. Eine solche Untersuchung ist KUO zu verdanken³². Seine Ergebnisse an Ta-Legierungen sind in Abb. 2 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Elektronenkonzentrationen für C 14 mit der Elektronenkonzentration für A 3 bei Elementen und elementartigen Phasen zusammenfällt; die C 15-Gruppe bei der Elektronenkonzentration 9 fällt mit einer A 1-Gruppe bei Elementen zusammen; nur die C 15-Phasen zwischen den Elektronenkonzentrationen 5 und 6 haben kein Analogon bei Elementen, weil dort A 2-Strukturen stabil sind. Damit ist aber nicht gesagt, daß in LAVES-Phasen diese Elemente als B-Komponente nicht dichtest gepackt sein können, vielmehr legen die LAVES-Phasen

³⁵ K. SCHUBERT in: „Zur Struktur und Materie der Festkörper“, Berlin 1952, S. 302.

den folgenden Schluß nahe: wenn die Elemente der Cr-Homologen dichtest gepackt wären, dann würden sie im A 1-Typ kristallisieren.

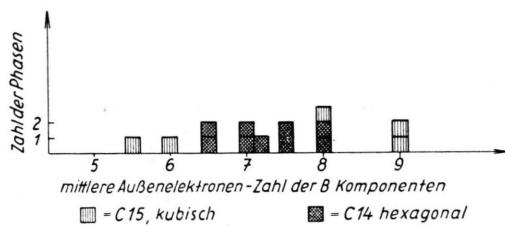


Abb. 2. LAVES-Phasen mit Ta- und T-Elementen nach Kuo, 1953.

Bereits bei der Strukturbestimmung des $MgCu_2$ wies FRIAUF darauf hin, daß man die C15-Struktur aus der Spinellstruktur ($H\bar{1}_1$) des $MgAl_2O_4$ erhalten könnte, indem man die O-Atome streicht. Man überzeugt sich leicht, daß auch der für Anionenpackungen gültige Ortskorrelationsvorschlag mit dem für $MgCu_2$ nach unserer Zuordnung anzunehmenden eng verwandt ist: B1-Korrelation mit $a/8$.

Wir betrachten nunmehr eine Struktur, deren Verwandtschaft zu den LAVES-Phasen bekannt ist.

Eine Struktur mit Dreifachersetzung

Die Aufklärung der Struktur des $CaCu_5$ ist HAUKE³⁶ zu verdanken. NOWOTNY³⁷ fand eine Anzahl weiterer Vertreter dieses Typs und bemerkte, daß es sich um einen Verwandten des C14-Typs handelt, bei dem der Ca-Vertreter stets eine Kontraktion des Radius für 12-Koordination von etwa 9% erleidet. HEUMANN³⁸, der ebenfalls weitere Vertreter angab, zeigte, daß die a -Achse der Zelle einer $CaCu_5$ -Struktur durch den Cu-Vertreter bestimmt wird und immer etwas kleiner als das Vierfache des metallischen Radius für 12-Koordination des Cu-Vertreters ist. Der Volumenwert: Volumen eines Mols minus Volumen der darin enthaltenen Cu-Vertreter ist für einen und denselben Ca-Vertreter nicht unabhängig vom Partner, vielmehr stellt der Cu-Vertreter dem Ca-Vertreter sozusagen ein bestimmtes Volumen zur Verfügung, ist also ebenso wie bei der LAVES-Phase $MgCu_2$ das tragende Gerüst der Struktur. Schließlich bemerkte HEUMANN, daß das Radienverhältnis der bis 1950 beobachteten Vertreter der $CaCu_5$ -Struktur im Mittel bei 1,476 liegt

³⁶ W. HAUKE, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 17 [1940].

³⁷ H. NOWOTNY, Z. Metallkde **34**, 247 [1942]; **37**, 31 [1946].

³⁸ TH. HEUMANN, Nachr. Akad. Wiss. Götting. Math. Phys. Kl. **1948**, 21; **1950**, 1.

und daß die Annäherung dieses Werts nur notwendige Bedingung für das Auftreten des Typs ist. Eine Diskussion der $CaCu_5$ -Struktur vom Standpunkt der PAULINGSchen Theorie geht zurück auf BYSTRÖM, KIRKEGAARD und KNOP³⁹.

Die Substanztabelle 3 zeigt, daß die Ca- und Cu-Vertreter aus engen Bereichen des periodischen Systems stammen, so daß auch die Außen elektronen-

Verbindung	Elektr.-Zahl	Verbindung	Elektr.-Zahl
$Th^{12}Fe_5^8$	52	$BaPt_5$	60
$Ca^{10}Co_5^9$	55	$CaCu_5$	65
$Ce^{11}Co_5^9$	56	$LaCu_5(LaCu_{4,5})$	66
$Th^{12}Co_5^9$	57	$CeCu_5(CeCu_4)$	66
$Ca^{10}Ni_5^{10}$	60	$SrAg_5(SrAg_4)$	65
$LaNi_5$	61	$BaAg_5(BaAg_4)$	65
$CeNi_5$	61	$BaAu_5(BaAu_6)$	65
$PrNi_5$	61	$CaZn_5(CaZn_4)$	70
$GdNi_5$	61	$LaZn_5$	71
$ThNi_5$	62	$ThZn_5(ThZn_9)$	72

Tab. 3. $CaCu_5$ -Struktur, Substanztabelle.

konzentration aller Verbindungen ähnlich wird. Be trachtet man in Abb. 3 die Projektion der Struktur auf die Basisebene, so erkennt man, daß der Ca-Vertreter drei Cu-Vertreter aus einer gedachten A3-Struktur von Cu-Atomen vertreibt. Ebenso wie oben bei den Zweifachersetzungsphasen erhalten wir bei den vorliegenden Dreifachersetzungsphasen aus der Volumengleichheit der Komponenten den Radienquotienten $\sqrt[3]{3} = 1,44$, der sehr gut mit dem oben genannten beobachteten übereinstimmt. Ebenso wie oben haben wir uns vorzustellen, daß in dem Cu-Teilgitter der Bindungszustand (die Ortskorrelation) eines dicht gepackten Elements herrscht. Es hat wenig Sinn, die Struktur entweder dem A3- oder dem A1-Gitter zuordnen zu wollen, da das Cu-Teilgitter zwar dichtest gepackt ist, aber nicht ohne

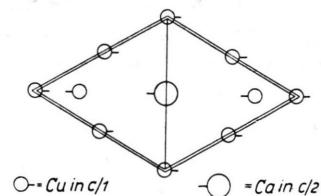


Abb. 3. Struktur von $CaCu_5$. Projektion der hexagonalen Zelle auf die Basis. $2 c/a = 1,61$.

³⁹ A. BYSTRÖM, P. KIRKEGAARD u. O. KNOP, Acta Chem. Scand. **6**, 709 [1952].

weiteres mit einer der Strukturen A 1 oder A 3 verglichen werden kann. — Würde man hier mit einer Elektronenabzählung $\text{Ca}^{10}\text{Co}_5^9$ arbeiten und die erhaltene Zahl durch 8 dividieren, so käme man zu einer mit den Kenntnissen bei Elementstrukturen verträglichen Zahl.

Eine gewisse Verwandtschaft mit der CaCu_3 -Struktur hat die $\text{B}_2\text{Al}(\text{C}32)$ -Struktur. Ähnlich wie bei den LAVES-Phasen und wie bei den unten zu besprechenden Phasen vom NaZn_{13} -Typ zerfällt die Substanztabelle 4 in verschiedene Gruppen. Für eine Gruppe war bereits eine A 1-Ortskorrelation mit 10 Elektronen je Verbindungseinheit vorgeschlagen worden⁴⁰. Man erkennt jedoch, daß es eine ähnliche Korrelation gibt, die noch besser zur Substanztabelle paßt, und die ähnlich wie bei den LAVES-Phasen erweitert werden kann zu einer Korrelation für die andere Gruppe. Mit $(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)/3$ kann man in der Basisebene eine hexagonal dichtest gepackte Elektronenplatzebene aufbauen. Mit 9 Elektronenplatschichten dieser Art und A 2-Stapelung gelangt man zu 27 Plätzen je Zelle und dem idealen Achsverhältnis 1,06. Mit der Abzählung $\text{B}_2^3\text{Al}^{11}$ ergibt sich das Besetzungsverhältnis 0,63. Diese Korrelation paßt zu den C 32-Strukturen B_2Al , B_2Ti , B_2Zr , B_2V , B_2Nb , B_2Ta , B_2Cr , CaGa_2 , LaGa_2 , CeGa_2 , PrGa_2 , Si_2U , Be_2Zr , TiU_2 , NaHg_2 , UHg_2 , BiIn_2 , TiBi_2 . Das geometrische Verhältnis zwischen der vorgeschlagenen Korrelation und dem B-Teilgitter ist ähnlich dem geometrischen Verhältnis zwischen der Elementstruktur des Al und der für sie vorgeschlagenen A 2-Ortskorrelation⁴¹, ferner ist die Verwandtschaft zu der für Graphit vorgeschlagenen Ortskorrelation⁴² ersichtlich. — In besonderen Fällen können sich tiefer liegende Elektronen eines Partners korrelativ an die angegebene A 2-Korrelation anpassen und diese in der Nähe dieses Partners zu einer B 1-Korrelation auffüllen. Dies könnte z. B. bei den Verbindungen der Art CaGa_2 der Fall sein. Mit dieser Bemerkung ist der Anschluß an die Ortskorrelationsvorschläge für die CaCu_5 -Gitter gegeben. Würde man die ganze Korrelation zur B 1-Korrelation erweitern, so käme man auf 108 Plätze je Verbindungseinheit, die mit dem Angebot an Elektronen (z. B. 36 bei CaGa_2) ein zu geringes Besetzungsverhältnis ergeben würde. — Nun enthält die Substanztabelle außer den C 32-Vertretern mit dem Achsverhältnis ≈ 1 auch noch Vertreter mit kleineren Achsverhältnissen, z. B. 0,59

bzw. 0,64. Hier ist nicht der Al-Vertreter allseitig mit Al-Vertretern in Kontakt, sondern der Bor-Vertreter prägt dem Gitter seine Metrik auf. Es lassen sich nur 5 bzw. 5,5 Elektronenschichten mit 12 Elektronen je Elementarmasche in B 1-Korrelation unterbringen, das gibt 60 bzw. 66 Elektronenplätze je Zelle, die gut zu dem in Tab. 4 notierten Elektronenangebot der Verbindungen UHg_2 , BiIn_2 , TiBi_2 , TiU_2 , NaHg_2 passen. Man entnimmt der Tabelle wieder,

Phase	a [kX]	c/a	Elektr.-Zahl	Literatur
$\text{B}_2\text{Al}[\text{H}]$	3,00	1,08	17	1*
B_2Ti	3,03	1,07	18	2*
B_2Zr	3,17	1,11	18	2*
B_2V	3,00	1,02	19	2*
B_2Nb	3,09	1,07	19	2*
B_2Ta	3,08	1,06	19	2*
B_2Cr	2,97	1,03	20	2*
CaGa_2	4,31	1,00	36	3*
LaGa_2	4,32	1,02		3*
CeGa_2	4,30	1,00		3*
PrGa_2				3*
Si_2U	3,85	1,05	22	4*
Be_2Zr	3,82	0,85	16	5*
TiU_2	4,83	0,59	43	6*
NaHg_2	5,03	0,64	33	5*
UHg_2	4,99	0,65	38	7*
BiIn_2	5,50	0,60	41	8*
TiBi_2	5,67	0,594	43	9*

1* Strukturbericht 3, 28.

2* Structure Report 12, 36.

3* F. LAVES, Naturwiss. 31, 145 [1943].

4* Structure Report 12, 124.

5* J. W. NIELSEN u. N. C. BAENZIGER, Acta Cryst. 7, 277 [1954].

6* A. G. KNAPTON, Acta Cryst. 7, 457 [1954].

7* Structure Report 11, 164.

8* Structure Report 11, 47.

9* Strukturbericht 3, 684.

Tab. 4. Substanztabelle des $\text{B}_2\text{Al}(\text{C}32)$ -Typs.

daß die Komponenten einer C 32-Verbindung im periodischen System einer dichtesten Kugelpackung benachbart sind. Diese Regel unterstreicht die Annahme, daß in dem Teilgitter des Bor-Vertreters eine Bindung herrschen muß, die verwandt mit der Bindung in einem Element ist.

Bei den C 32-Strukturen ist keines der Teilgitter eine durchgehende dichte Packung. Nur innerhalb der Basisebene bilden die Komponenten noch dicht gepackte bzw. graphitartige Netze. Die Korrelation der Elektronen ist jedoch nach wie vor der Korrelation in den Elementen nachgebildet: A 2-Korrelation bei den Bor-Verbindungen, B 1-Korrelation bei

⁴⁰ K. SCHUBERT, Z. Metallkde 46, 100 [1955].

⁴¹ K. SCHUBERT, Z. Metallkde 46, 43 [1955].

⁴² K. SCHUBERT, Z. Naturforschg. 8a, 30 [1953].

den Ga-Verbindungen bzw. bei den Verbindungen der Art BiIn_2 . Eine Verbindung dieser Gruppe, das NaHg_2 , hat mit 0,5 ein bemerkenswert niedriges Besetzungsverhältnis, d. h. es gibt besonders viele Elektronenplätze, die nicht mit Elektronen besetzt sind, und zwar sind die unbesetzten Plätze zweifellos in der Nähe einer Komponente konzentriert. Man kann diese Struktur wieder „von kommensurabler Ortskorrelation“ nennen, weil beide Komponenten verschiedene Ortskorrelationen haben, die aber metrisch zueinander passen, d. h. kommensurabel sind. Eine Durchsicht der Strukturen der chemisch verwandten Systeme zeigt, daß diese Erscheinung hier eine allgemein verbreitete ist. Um das zu verstehen, müssen wir möglichst viele Strukturen chemisch verwandter Phasen betrachten und uns fragen, welche Ortskorrelationen der äußeren Elektronen in ihnen günstig sind. Wenn sich immer wieder energetisch vorteilhafte Ortskorrelationsvorschläge machen lassen, wird man schließen, daß die Ortskorrelation von Bedeutung für das Erscheinungsbild dieser Legierungen ist.

Wir betrachten zunächst Strukturen, in denen eine Komponente den wesentlichen Inhalt der Elementarzelle ausmacht, so daß diese Komponente die Ortskorrelation der Verbindung bestimmt.

Strukturen, in denen eine Komponente mengenmäßig überwiegt

Eine bekannte Struktur dieser Art ist die des NaZn_{13} . Ihre Aufklärung gelang KETELAAR⁴³ und ZINTL und HAUKE⁴⁴. Eine besonders genaue Parameterbestimmung wurde von SHOEMAKER, MARSH, EWING und PAULING⁴⁵ durchgeführt. Diese Autoren wiesen außerdem darauf hin, daß sich die Gitterkonstanten von KZn_{13} und KCd_{13} etwa wie die Radien von Zn und Cd verhalten. Dies ist eine Erscheinung, die ebenso wie bei den oben besprochenen Strukturen, wieder für die Trägerrolle des Zn bzw. Cd spricht. An der Substanztabelle 5 ist, wie bei den LAVES-Phasen, bemerkenswert, daß eine große Zahl von Verbindungen mit Be als Träger auftritt⁴⁶. Die Verwandtschaft der Ortskorrelation der Elektronen in Be^2 und Zn^{12} erkennt man wie folgt: Mit den Gitterabständen des Be bauet man eine A 1-Korrelation mit einem Elektron je Atom auf und ergänzt sie zur

B 1-Korrelation, indem man in die oktaedrischen Lücken der A 1-Korrelation Plätze einlagert. Ergänzt man diese Korrelation in ähnlicher Weise zu einer B 2-Korrelation, so hat man 4 Plätze je Atom, d. h. bei einem Elektronenangebot von 2 Elektronen je Atom (Be, Mg) das niedrige Besetzungsverhältnis

Phase	Typ	r_A/r_B	Literatur
MgBe_{13}	NaZn_{13}	1,41	1+
CaBe_{13}	NaZn_{13}	1,74	1+
LaBe_{13}	NaZn_{13}	1,65	
CeBe_{13}	NaZn_{13}	1,61	2+
PrBe_{13}	NaZn_{13}	1,61	
NdBe_{13}	NaZn_{13}	1,61	
ZrBe_{13}	NaZn_{13}	1,41	2+
ThBe_{13}	NaZn_{13}	1,59	2+
UB_{13}	NaZn_{13}	1,39	2+
NaZn_{13}	NaZn_{13}	1,40	3+
KZn_{13}	NaZn_{13}	1,72	4+
CaZn_{13}	NaZn_{13}	1,44	5+
SrZn_{13}	NaZn_{13}	1,58	5+
BaZn_{13}	NaZn_{13}	1,64	5+
KCd_{13}	NaZn_{13}	1,55	4+
RbCd_{13}	NaZn_{13}	1,66	3+
CsCd_{13}	NaZn_{13}	1,80	3+
LaZn_{11}	BaCd_{11}	1,36	6+
CeZn_{11}	BaCd_{11}	1,33	6+
PrZn_{11}	BaCd_{11}	1,33	6+
IrCd_{11}	BaCd_{11}	1,42	6+
BaCd_{11}	BaCd_{11}	1,48	6+

¹⁺ T. W. BAKER u. J. WILLIAMS, *Acta Cryst.* **8**, 519 [1955].

²⁺ Structure Report **12**, 28.

³⁺ Strukturbericht **6**, 9.

⁴⁺ Strukturbericht **5**, 65.

⁵⁺ A. A. KETELAAR, *J. Chem. Phys.* **5**, 668 [1937].

⁶⁺ M. J. SANDERSON u. N. C. BAENZIGER, *Acta Cryst.* **8**, 627 [1955].

Tab. 5. Substanztabelle von NaZn_{13} und BaCd_{11} .

von 0,5, auf das die Struktur offenbar mit der besonderen (vom A 1-Typ abweichenden) Stapelfolge reagiert. Bei Al, dem ebenfalls diese Korrelation kommt, steigt das Besetzungsverhältnis auf 0,75. Ergänzt man nun diese B 2-Korrelation wieder durch Ausfüllen geeigneter Lücken zu einer B 1-Korrelation, so kommt man zu den für Cu und Zn gültigen Vorschlägen¹. Man sieht mithin, daß die Ortskorrelation von Be und Zn in bestimmter Weise vergleichbar sind.

Aus Abb. 4 entnimmt man einen Ortskorrelationsvorschlag für NaZn_{13} . Die angedeutete B 1-Korrelation hat $6^3 = 216$ Plätze je Verbindungseinheit. Mit

⁴³ J. A. A. KETELAAR, *J. Chem. Phys.* **5**, 668 [1937].

⁴⁴ E. ZINTL u. W. HAUKE, *Z. Elektrochem.* **44**, 104 [1938].

⁴⁵ D. P. SHOEMAKER, R. E. MARSH, F. J. EWING u. L. PAULING, *Acta Cryst.* **5**, 637 [1952].

⁴⁶ N. C. BAENZIGER u. R. E. RUNDLE, *Acta Cryst.* **2**, 258 [1949].

der Abzählung $\text{Na}^9\text{Zn}^{12}$ folgt das Besetzungsverhältnis 0,76. Die Maschenweite der angedeuteten B 1-Korrelation $\mathbf{a}/12 = 1,02 \text{ kX}$ paßt gut zur Maschenweite des Zn: $a_{\text{Zn}}/2\sqrt{2} = 0,94 \text{ kX}$, wenn man z. B. beachtet, daß Cu die Maschenweite 0,90 hat. Für die Verbindungen mit Be hat man durch Streichung von Plätzen eine A 2-Korrelation mit $2 \cdot 3^3 = 54$ Plätzen je Formeleinheit aus Abb. 4 herzuleiten. Man erhält für $\text{Ca}^{10}\text{Be}^2_{13}$ das Besetzungsverhältnis $36/54 = 0,67$.

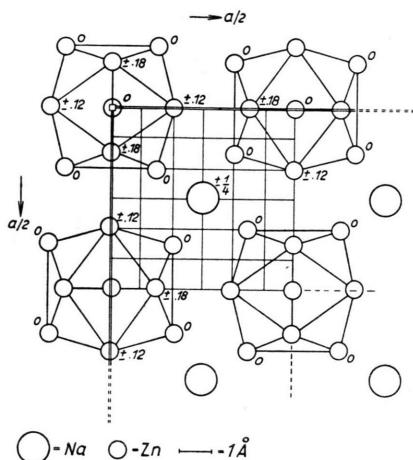


Abb. 4. Struktur von NaZn_{13} . Projektion eines Achtels der flächenzentriert kubischen Zelle auf eine $a \times a$ -Ebene. Die angedeutete B 1-Korrelation hat 216 Plätze je Verbindungsseinheit. Mit der Abzählung $\text{Na}^9\text{Zn}^{12}$ folgt das Besetzungsverhältnis 0,76. Zahlen bedeuten z-Parameter.

Eine Variante des NaZn_{13} -Typs ist die innenzentriert kubische Struktur des WAl_{12} , deren Aufklärung ADAM und RICH⁴⁷ zu verdanken ist. Das in der NaZn_{13} -Struktur vorhandene Ikosaeder gleicher Atome ist auch in der WAl_{12} -Struktur zu erkennen, nur ist es zentriert von einem Atom der anderen Art (Abb. 5). Aus dem gezeichneten B 1-Raster mit $\mathbf{a}/6$, wo \mathbf{a} die Zellkante ist, leitet man durch Streichen von Plätzen eine A 1-Korrelation mit 54 Plätzen je Formeleinheit her. Bei der Abzählung $\text{W}^6\text{Al}^3_{12}$ ergibt sich ein Besetzungsverhältnis von 0,78. Die bislang bekannten Vertreter MoAl_{12} und MnAl_{12} sind verträglich mit dieser Elektronenabzählung. Da das Besetzungsverhältnis der MnAl_{12} -Verbindung besonders hoch ist, wird die Beobachtung von LITTLE und

HUME-ROTHERY⁴⁸ besser verständlich, daß Cr die Phase stabilisiert, während Fe, Co, Ni, Cu, Zn die Phase unterdrückt (in Legierungen, die bei 550°C geglättet wurden). Cr nähert nämlich die Elektronenzahl dem günstigsten Wert, während die anderen genannten Elemente es davon entfernen; das gleiche gilt für Si, wenn es das Al substituiert. — (Diese

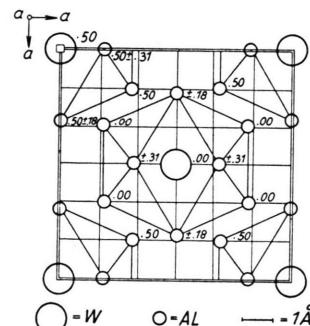


Abb. 5. Struktur von WAl_{12} . (J. ADAM u. J. B. RICH, 1954.) Projektion der kubischen innenzentrierten Zelle auf die Basisebene. Die Zahlen bedeuten z-Parameter. Angedeutet ist ein B 1-Raster mit 108 Plätzen je Formeleinheit. Zu dem Raster paßt eine A 1-Korrelation mit 54 Plätzen je Formeleinheit. $\text{W}^6\text{Al}^3_{12}$ gibt das Besetzungsverhältnis 0,78.

kleine Überlegung ist ein typisches Beispiel für die Nützlichkeit von Ortskorrelationsbetrachtungen. Sie gehört sinngemäß zu den Überlegungen über die WEVERSche Regel⁴⁹.) — Die strukturelle Ähnlichkeit der WAl_{12} -Struktur zum W_3O -Typ fällt in die Augen, ebenso die zum Gitter von UB_{12} . Der Kubus der WAl_{12} -Zelle ist fast gleich dem Kubus der flächenzentrierten kubischen Zelle von UB_{12} und ZrB_{12} ⁵⁰. Der Ortskorrelationsvorschlag für UB_{12} ⁵¹ ist kommensurabel mit dem von WAl_{12} . —

Vergleicht man die erhaltene Korrelation mit der hexagonalen dichtest gepackten, dem DO_{24} -Typ ähnlichen Struktur des WAl_5 ⁵², so kommt man auf ein Elektronenplatzgitter, das aus hexagonal dichtest gepackten Schichten (parallel zur Basisebene $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$ der Struktur) mit den Vektoren $\mathbf{a}_1/3, \mathbf{a}_2/3$ besteht, wobei etwa 6,5 Schichten je c-Achse unterzubringen sind und ein Besetzungsverhältnis von $42/(9 \cdot 6,5) = 0,72$ entstünde (Abb. 6). In den Strukturen von WAl_{12} und WAl_5 herrscht also eine und dieselbe A 1-Ortskorrelation, die verschieden von der Ortskorrelation in der Al-Elementstruktur ist.

⁴⁷ J. ADAM u. J. B. RICH, Acta Cryst. **7**, 813 [1954].

⁴⁸ K. LITTLE u. W. HUME-ROTHERY, J. Instn. Met. **74**, 521 [1948].

⁴⁹ K. SCHUBERT, Arch. Eisenhüttenwesen **26**, 299 [1955].

⁵⁰ B. POST u. F. W. GLASER, J. Metals **4**, 631 [1952].

⁵¹ K. SCHUBERT, Z. Metallkd. **46**, 100 [1955].

⁵² J. ADAM u. J. B. RICH, Acta Cryst. **8**, 349 [1955].

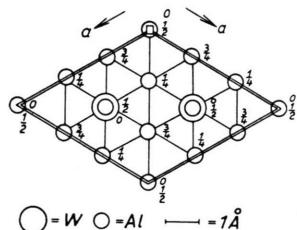


Abb. 6. Struktur von WAl_5 . (J. ADAM u. J. B. RICH, 1955.) Projektion der hexagonalen Zelle auf die Basisebene. Das Achsverhältnis ist 1,81. Mit 6,5 Elektronenplatzschichten der angedeuteten Art kann man eine A 1-Korrelation aufbauen, d. h. dieselbe Korrelation wie bei WAl_{12} . Das Besetzungsverhältnis wird $2 \cdot 21 / (9 \cdot 6,5) = 0,72$. Zahlen bedeuten z -Parameter.

Wie SANDERSON und BAENZIGER⁵³ fanden, kristallisieren BaCd_{11} und eine Reihe weiterer Verbindungen nicht im NaZn_{13} -Typ, sondern in einer eigenen tetragonalen Struktur, die in Abb. 7 dargestellt ist.

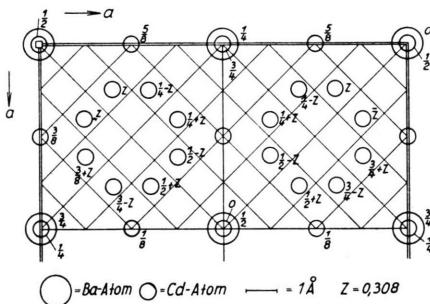


Abb. 7. Struktur von BaCd_{11} . Projektion der tetragonal innenzentrierten 4 · 12 Atome enthaltenden Struktur auf die Basisebene. Die angedeutete schwach tetragonale komprimierte B 1-Korrelation hat $7 \cdot 8 \cdot 2/4 = 224$ Plätze je Verbindungsseinheit. Mit der Abzählung $\text{Ba}^{10} \text{ Cd}^{12}$ folgt das Besetzungsverhältnis $142/224 = 0,63$. Isotyp sind SrCd_{11} , LaZn_{11} , CeZn_{11} und PrZn_{11} .

Man erkennt aus dem Bild, daß es auch für diese Struktur einen gut passenden Ortskorrelationsvorschlag gibt. Die angedeutete B 1-Korrelation paßt nach ihrer Maschenweite gut zu der des Cd. Das Achsverhältnis eines Elektronenplatzwürfels ist 0,91.

Eine andere tetragonale Struktur kommt dem ThMn_{12} und dem MoBe_{12} zu^{54, 55}. Abb. 8 zeigt eine mögliche A 2-Korrelation, die zwar in Richtung der c -Achse die Phasenwechselerscheinung aufweist, aber in Richtung der a -Achsen der Translationsgruppe

des Kristalls genügt. Während, wie oben gezeigt, das Be eine A 2-Korrelation nur mit dem Besetzungsverhältnis 0,5 erfüllen könnte, gestattet die Phase

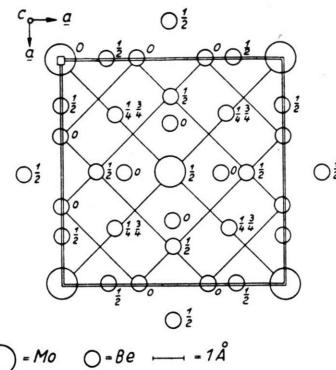


Abb. 8. Struktur von MoBe_{12} . (R. F. RÄUECHLE u. F. W. v. BATCHELDER, 1955.) Die innenzentriert tetragonale Zelle ist auf die $a \times a$ -Basis projiziert. Das Achsverhältnis ist 0,58. Die angedeutete B 1-Korrelation hat 2,5 Schichten je c -Achse. Erweitert man sie durch Zentrieren zu einer A 2-Korrelation, so kommen $18 \cdot 2,5 = 45$ Plätze auf eine Verbindungsseinheit. Mit der Abzählung $\text{Mo}^6 \text{Be}^{12}$ folgt das Besetzungsverhältnis 0,67. Zahlen bedeuten z -Parameter.

MoBe_{12} das Verhältnis 0,67. Nach diesem Ortskorrelationsvorschlag haben wir z. B. die Kommensurabilität

$$a_{\text{Mo}} / (a_{\text{MoBe}_{12}} \sqrt{2/3}) = 3,41 \cdot 3/7,27 \sqrt{2} = 0,995.$$

Bei der Verbindung ThMn_{12} kann in der Umgebung der Mn-Atome die A 2-Korrelation zur B 1-Korrelation aufgefäßt werden (oder das B 1-Raster als A 1-Korrelation gedeutet werden). Als Beispiel für die Kommensurabilität der Ortskorrelationen sei angeführt:

$$\sqrt{2} a_{\text{Mn}(\text{A}13)} / a_{\text{ThMn}_{12}} = \sqrt{2} \cdot 6,29 / 8,74 = 1,02.$$

Auch zu BaHg_{11} , dessen Struktur von PEYRONEL⁵⁶ aufgeklärt wurde, paßt, wie Abb. 9 erkennen läßt, eine B 1-Korrelation, die zum Besetzungsverhältnis 0,58 führt. Es sei ferner hingewiesen auf das TiBe_{12} ⁵⁷, das eine hexagonale Struktur besitzt.

Ebenfalls tetragonale kristallisiert das BaAl_4 ⁵⁸. Die in Abb. 10 gezeigte tetragonale gestauchte B 1-Ortskorrelation paßt gut zur Struktur und zur Substanztabelle. Da zu Al eine B 2-Ortskorrelation ge-

⁵³ M. J. SANDERSON u. N. C. BAENZIGER, Acta Cryst. **6**, 627 [1953].

⁵⁴ J. V. FLORIO, R. E. RUNDLE u. A. J. SNOW, Acta Cryst. **5**, 449 [1952].

⁵⁵ R. F. RÄUECHLE u. F. W. v. BATCHELDER, Acta Cryst. **8**, 691 [1955].

⁵⁶ G. PEYRONEL, Gazz. chim. Ital. **82**, 679 [1952].

⁵⁷ R. F. RÄUECHLE u. R. E. RUNDLE, Acta Cryst. **5**, 85 [1952].

⁵⁸ K. R. ANDRESS u. E. ALBERTI, Z. Metallkde **27**, 27, 126 [1935]; SB **3**, 45, 330.

hört, kann die Struktur nicht als Mehrfachersetzungsstruktur angesprochen werden. — Die Elektronen des Al^3 können nach obigen Vorschlägen die drei Korrelationen A 2, A 1 und B 1 annehmen. Die kürzesten Elektronenabstände sind beziehungsweise

$$a_{Al} \sqrt{3}/4 = 1,75 \text{ kX}, \quad a_{WAl_1} \sqrt{2}/6 = 1,78 \text{ kX} \quad \text{und}$$

$$\frac{1}{3} (c_{BaAl_4}/8 + 2 \cdot a_{BaAl_4} \sqrt{2}/4) = 1,55 \text{ kX}.$$

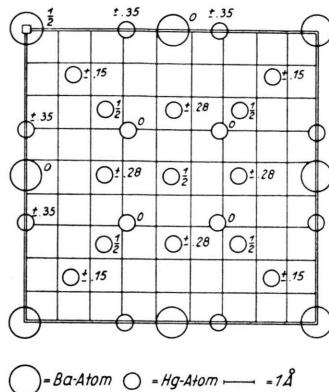


Abb. 9. Struktur von $BaHg_{11}$. (G. PEYRONEL, 1952.) Projektion der kubisch primitiven Struktur auf die Basis. Zahl der Elektronenplätze in der angedeuteten B 1-Korrelation $9^3 = 729$, Zahl der Elektronen $3 \cdot (10 + 11 \cdot 12) = 426$, Besetzungsverhältnis 0,58. Zahlen bedeuten z-Parameter.

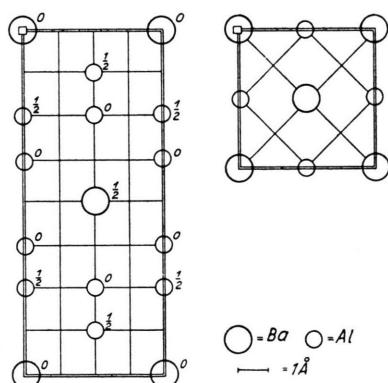


Abb. 10. Struktur von $BaAl_4$. (K. R. ANDRESS u. E. ALBERTI, 1935.) Das angedeutete Raster wurde in einer mit 11% tetragonal gestauchten B 1-Korrelation mit $(a_1 \pm a_2)/4, c/8$ besetzt. Dann stehen 64 Plätze 44 Elektronen gegenüber. (Besetzungsverhältnis 0,69.) Zahlen bedeuten x-Parameter. Die tetragonale Zelle ist auf die $a \times a$ - bzw. $a \times c$ -Ebene projiziert.

Während die Al-Verbindungen drei verschiedene Ortskorrelationen zulassen, stellt sich bei den Verbindungen mit Zn, Cd oder Hg im Überschuß stets eine B 1-Korrelation ein. Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, daß auch bei anderen Verbindun-

gen dieser Elemente ähnliche Baugesetze gelten. Als Beispiel dafür betrachten wir anhangsweise einige Strukturen des Hg mit außenelektronen-armen Partnern.

Die Aufklärung des Na_3Hg_2 ist NIELSEN und BAENZIGER zu verdanken⁵⁹. In Abb. 11 ist ein B 1-Raster angedeutet, das auf $a/8$ und $c/8$ aufbaut. Es paßt zu dem Raster der Außenelektronen des Hg in der Elementstruktur. Ferner paßt es zu dem Raster der Elektronen der Ne-Schale von Na. Zählen wir gemäß $Na_3Hg_2^{12}$ ab, so erhalten wir $4 \cdot 51 = 204$ Elektronen je Zelle, denen 512 Plätze gegenüberstehen. Das „zu niedrige“ Besetzungsverhältnis deuten wir, indem wir annehmen,

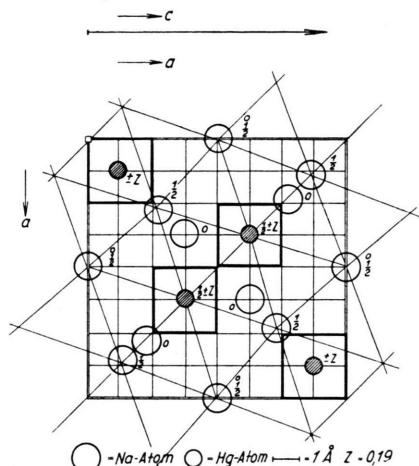


Abb. 11. Struktur von Na_3Hg_2 . Projektion der tetragonal primitiven Zelle auf die Basis. Das angedeutete B 1-Raster mit $a/8, c/8$ hat 512 Plätze. Mit der Abzählung $Na_3Hg_2^{12}$ gelangt man zum Besetzungsverhältnis 0,4. Man hat also anzunehmen, daß sich in der Nähe der Na-Atome systematisch Leerstellen häufen.

daß in der Nähe der Na-Atome eine systematische Anhäufung von unbesetzten Plätzen besteht. Nach diesem Vorschlag für die Ortskorrelation können wir verglichen: $a_{Na_3Hg_2} : a_{Na} = 8,5 : 4,3 \approx 2 : 1$. Die Abstände der Hg-Atome dürfen nach dem Ortskorrelationsvorschlag nicht mit den Abständen in der Basis des Hg-Gitters verglichen werden, sondern mit denen im Au-Gitter: $d_{Na_3Hg_2} : d_{Au} = 3,0 : 2,9 \approx 1$. Es ist wie häufig zu bemerken, daß die B 1-Korrelation nicht idealkubisch, sondern um 8% gestaucht ist. — Die Verwandtschaft der quasi-hexagonalen Anordnung der Atome und des zugehörigen Elektronenrasters mit den Daten und Vorschlägen für den ebenfalls tetragonalen β -U-Typ fällt ohne weiteres in die Augen.

Daß die für Na_3Hg_2 angegebene Ortskorrelation auch für $NaHg$ paßt, dessen Struktur ebenfalls von NIELSEN und BAENZIGER aufgeklärt wurde, sieht man aus Abb. 12. Es ist klar, daß zu dem Ortskorrelationsvorschlag wieder eine Reihe von Kommensurabilitäts-Beziehungen

⁵⁹ J. W. NIELSEN u. N. C. BAENZIGER, Acta Cryst. 7, 277 [1954].

gehört. — Da der Abstand der Hg-Atome in der $b \times c$ -Ebene vergleichbar mit dem Abstand im Hg-Element ist, ergibt sich von hier aus auch ein neuer Ortskorrelationsvorschlag für Quecksilber.

Wirklichkeit kleiner ist, und das Elektronenplatzgitter in der Struktur die Phasenwechselerscheinung aufweist. Die Tatsache $b_{\text{KHg}_2} = 5,16 \approx c_{\text{NaHg}} = 5,21$ scheint für die Phasenwechselerscheinung zu sprechen.

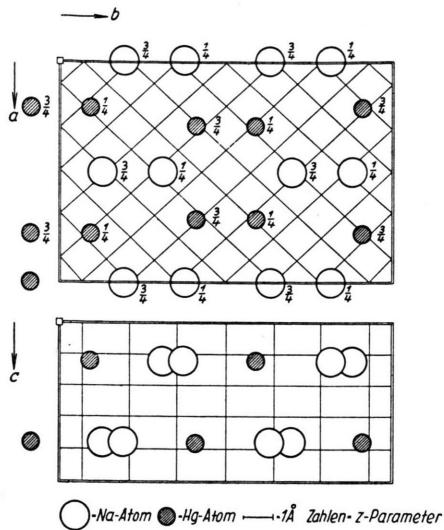


Abb. 12. Struktur von NaHg . Zu der c -flächenzentrierten, 16 Atome enthaltenden Struktur paßt wieder eine B1-Korrelation. In Richtung der c -Achse erkennt man die Phasenwechselerscheinung. Den $5 \cdot 70 = 350$ Plätzen stehen $21 \cdot 8 = 168$ Elektronen gegenüber. Besetzungsverhältnis 0,48.

Für NaHg_2 (C32) gilt der oben angeführte Vorschlag. Damit sind sämtliche bisher aufgeklärten Phasen des Systems Na—Hg als Strukturen mit kommensurabler Ortskorrelation gedeutet, und es fragt sich, ob ein gleiches auch für die Strukturen des Systems K—Hg gilt.⁶⁰

Die innenzentriert orthorhombische Struktur des KHg_2 ist der c -flächenzentriert orthorhombischen Struktur des NaHg sehr ähnlich. Die B1-Ortskorrelation mit $(a \pm c)/5$, $b/5$ hat eine erheblich größere Raster-Konstante als die entsprechende Na-Verbindung. Es muß daher dahingestellt bleiben, ob die Rasterkonstante in

Schlußbemerkung

Die Aufgabe, die bei den einzelnen Strukturfamilien vorliegenden Ortskorrelationen zu finden, ist zur Zeit auf den indirekten Weg der kristallchemischen Systematik angewiesen. Im Vorliegenden wird der Versuch gemacht, anzunehmen, daß die Korrelationen gitterartigen Charakter haben. Als Anhalt dafür werden einige Beziehungen zwischen den Kristallstrukturen und zwischen den Gitterkonstanten und Parametern angesehen. Die Häufung dieser Beziehungen dürfte oberhalb des Zufälligen liegen und damit ein Argument für das Zusammentreffen der gemachten Annahmen sein. Der Nutzen der Ortskorrelationsvorschläge besteht vorläufig erst darin, daß er die durch ihre Vielfalt verwirrenden Erfahrungstatsachen mit etwas Einfacherem in Zusammenhang bringt und so verständlicher erscheinen läßt. Die Frage, warum eine Struktur für eine Phase beobachtet wird und nicht eine andere, wird nur in geringem Maß beantwortet von den vorliegenden Betrachtungen, die lediglich helfen sollen, Hinweise für die Existenz einer gitterartigen Ortskorrelation zu sammeln. Immerhin hat allein die Annahme des Vorhandenseins einer Ortskorrelation zur Auffindung einer größeren Anzahl bemerkenswerter Beziehungen geführt. Es ist also zu erwarten, daß sich Betrachtungen der vorliegenden Art nützlich erweisen, selbst wenn die benützten Vorschläge verbesserungsbedürftig sind.

⁶⁰ E. J. DUWELL u. N. C. BAENZIGER, Acta Cryst. **8**, 705 [1955].