

2. Die berechneten magnetischen Momente entsprechen in verhältnismäßig guter Näherung den bekannten Werten.

Ferner beeinflussen Korrekturen im Potentialansatz, die man zur Berücksichtigung der Kernabsättigung macht, diese theoretischen Ergebnisse anscheinend günstig.

Gegen das Modell sind auf Grund dieser Arbeit verschiedene Bedenken zu erheben.

1. Die äußerst starken Aufspaltungen der Energiesterme im Vergleich zu $\hbar \omega$ beim Oszillatorenpotential. Damit hängt die experimentell erwiesene niedrige Lage von Niveaus mit „falschen“ Paritäten zusammen.

2. Die anscheinend sich falsch ergebenden Quadrupolmomente.

3. Das ungelöste Problem des β -Zerfalls von C¹⁴.

4. Speziell bei Li⁶ die Schwierigkeit, die Energiedifferenzen richtig herauszubekommen.

Ein Teil dieser Mängel ließe sich wahrscheinlich durch Berechnung der Beimischung höherer Konfigurationen erklären. Diese müßte aber im Falle von C¹⁴/N¹⁴ weit über 20% betragen! (Vorausgesetzt, die dann auftretenden GAMOW-TELLER-Matrixelemente sind von derselben Größenordnung wie die innerhalb der 2p-Schale.)

Als weitere Erklärungsmöglichkeit für den β -Zerfall von C¹⁴ käme die Annahme einer spinabhän-

gigen Vielkörperkraft in Frage. Diese müßte so beschaffen sein, daß sie das Matrixelement H_{13} der Energiematrix von N¹⁴ in der LS-Darstellung wesentlich verschieden von 0 macht.

Zur Lösung des Problems der Quadrupolmomente könnte eine solche Annahme leider nicht viel beitragen, solange man sich auf die 2p-Schale beschränkt. Die Matrizen zeigen nämlich, daß man gegenüber den bisherigen Ergebnissen bei Li⁷ und N¹⁴ eine Vorzeichenänderung nur durch eine radikale Änderung der Eigenvektoren erreichen könnte. Gegenüber Beimischungen höherer Konfigurationen ist jedoch das Quadrupolmoment sehr empfindlich.

Die Arbeit läßt mit sehr großer Wahrscheinlichkeit erwarten, daß die Reichweite der Zentralkräfte kleiner ist als man bisher meistens angenommen hat. Die Reichweiten der Spin-Bahn-Kopplung und der Tensorkraft sind im Vergleich zueinander etwa von derselben Größenordnung, aber mindestens doppelt so groß wie die der Zentralkraft anzusetzen. Für die Austauschparameter der Zentral- und Tensorkräfte gelten in guter Näherung die SERBER-Bedingungen, während wir für die der Spin-Bahn-Kopplung eher $w'' \approx -m''$ haben.

Herrn Prof. W. HEISENBERG und Herrn Dr. G. LÜDERS möchte ich hiermit für zahlreiche Diskussionen und Anregungen vielmals danken.

Über einige Beziehungen zwischen Kristallstrukturen

III. Einachsige Dehnung von Kristallstrukturen bei Erhöhung der Elektronenkonzentration

Von KONRAD SCHUBERT

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart
(Z. Naturforsch. 12 a, 310—319 [1957] : eingegangen am 26. Januar 1957)

Für die verschiedenen Bindungsarten metallischer und nichtmetallischer Phasen werden Beispiele besprochen, in denen eine besondere Art der Strukturänderung in Abhängigkeit von der Änderung der Art der Partner vorliegt. Die Strukturänderung besteht in einer vornehmlich einachsigen Dehnung der Kristallstrukturen bei Erhöhung der Elektronenkonzentration. Die Atomlage in der Struktur erscheint dabei als zweitrangige Aussage, ähnlich wie z. B. die Volumenchemie von der Atomlage im allgemeinen ganz absehen kann.

Der Begriff der Isotypie von Verbindungen (Mehrstoffphasen) ist geometrisch definiert, indem Gleichheit der Raumgruppe und Ähnlichkeit der Parameter gefordert werden. Der Begriff der chemischen Bindung in einer Phase, der allein eine ausreichende Grundlage für eine Systematik der Verbindungen geben kann, ist aber allgemein physikal-

scher Art. Es liegt daher nahe, daß der Strukturtyp nicht Baustein einer Systematik der Verbindungen sein kann, und es erscheint zweckmäßiger, Mengen von Phasen zu betrachten, in denen nicht in erster Linie die Geometrie, sondern vielmehr die Bindung besonders ähnlich ist. Eine solche Menge möge *Strukturfamilie* genannt werden. Eine Strukturfami-



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.

lie umfaßt im allgemeinen mehrere Strukturtypen, die bindungsmäßig und daher auch geometrisch verwandt – homöotyp – sind. Dabei kann es aber vorkommen, daß nicht alle Vertreter eines Typs zu der Familie gehören, so sind z. B. Ne und Pb zwar geometrisch isotyp, aber nicht bindungsmäßig verwandt. Solche Untermengen von Strukturtypen mit verschiedener Bindung mögen Zweige des Typs heißen. Es kann also sein, daß ein Typ Zweige in verschiedenen Familien hat. – Zur Erkennung von bindungsmäßigen Verwandtschaften ist es nicht notwendig, einen formelmäßigen Ausdruck für die Bindung im Kristall zu besitzen, vielmehr erlauben schon einfachere Kennzeichen, wie z. B. Koordinationszahl, Zusammensetzung aus verschiedenen Partnern und Elektronenaufbau der Partner, bindungsmäßige Verwandtschaften zu erkennen. Solche Verwandtschaften äußern sich häufig in bestimmter Weise, sofern sie keine Isotypien sind. Wir kennen z. B. Stapelverwandte, die auseinander durch Änderung der Stapelfolge bestimmter Kristallschichten hervorgehen [z. B. Co(A 3) ... Ni(A 1)], ferner Leerstellenverwandte, die durch Öffnen oder Besetzen von Leerstellen im Gitter zusammenhängen [z. B. NiAl(B 2) ... Ni₂Al₃(D 5₁₃)], und schließlich Verzerrungsverwandte, die durch eine homogene oder unhomogene Verzerrung ineinander überführt werden können. Es scheint nicht sehr vorteilhaft zu sein, die beiden Verzerrungsarten scharf zu trennen, wir werden daher allgemein verzerrte Strukturen betrachten. Letzten Endes ist sogar die Stapelverwandtschaft eine Verzerrungsverwandtschaft.

Einzelfälle von Verzerrungsmorphotropien sind in der Literatur zahlreich vorhanden und oft besprochen worden. Es soll die Aufgabe vorliegender Betrachtung sein, zu zeigen, daß diese Einzelfälle durch einen gemeinsamen Zug miteinander verbunden sind, so daß bei ihnen nicht eine zufällige Übereinstimmung vorliegt, sondern die Folge eines bindungsmäßigen Prozesses. Der gemeinsame Zug besteht, wie gezeigt werden soll, darin, daß es sich in der Mehrzahl der Verzerrungsmorphotropien um eine einachsige relative Dehnung bei Erhöhung der Elektronenkonzentration (mittlere Zahl der Elektronen je Atom oder je Verbindungseinheit) handelt, wobei die relative Dehnung gegeben sein soll durch die Änderung des Achsverhältnisses, also unabhängig von der absoluten Verzögerung der Koordinaten. Gelingt es, diese Dehnungseigenschaft nachzuweisen, so haben wir damit eine Morphotropieregel gewon-

nen, d. h. eine öfter auftretende Verhaltensweise von Kristallstrukturen bei Änderung der Zustandsgröße „Atomnummer“. Die Morphotropieregeln sind zunächst von Bedeutung bei der Gewinnung eines natürlichen Systems der Kristallstrukturen, denn sobald man in ihrem Besitz ist, kann man sie zur Erweiterung von Strukturfamilien benutzen. Ferner sind die Regeln von Bedeutung für unsere Vorstellungen von der Bindung in Kristallen, denn wenn die Bindungslehre beitragen soll zum Verständnis des Auftretens von Phasen und Strukturen, wird sie sich bevorzugt um die Klärung der weiter verbreiteten Morphotropien bemühen. Ohne einer Weiterentwicklung der Rechenmethoden der Bindungslehre in den Weg treten zu wollen, ist es zweckmäßig, ein heuristisches, physikalisches Prinzip zu benutzen, das von vornherein die Aufmerksamkeit auf bestimmte Wesenszüge des Erfahrungsbildes lenkt. Als dieses benutzen wir die Annahme der gitterartigen Ortskorrelation der Elektronen^{1,2}. Wir benutzen diese früheren Überlegungen ferner aus Gründen der Elektronenabzählung. Ohne ein System von Abzählungen ist nämlich nicht immer definiert, ob sich bei einer Partnerersetzung in einer Verbindung die Elektronenkonzentration erhöht oder erniedrigt. Allerdings stimmen in vielen Fällen die Elektronenabzählungen der verschiedenen Betrachtungsweisen der chemischen Bindung miteinander überein. Es kann also in dieser Mitteilung das Hauptgewicht auf die Herausarbeitung der Erfahrungstatsachen gelegt werden.

Elementstrukturen

Dehnungsverwandtschaften treten uns unter den Elementstrukturen besonders deutlich entgegen bei Zink und Indium.

Am bekanntesten ist die Morphotropie Cu ... Zn (und Ag ... Cd). Im Strukturbericht I wird Zink als A 3-Struktur klassifiziert, jedoch kann man zusätzlich aussagen, daß Mg(A 3) und Zn(A 3) zu verschiedenen Zweigen des A 3-Typs gehören, d. h. sich bindungsmäßig voneinander unterscheiden. Der A 3-Typ geht nämlich aus dem A 1-Typ durch eine Stapeländerung hervor; führt man nun an der Kristallstruktur des Kupfers diese Stapeländerung durch, so resultiert nicht das Gitter des Zinks, son-

¹ K. SCHUBERT, Z. Naturforsch. **5a**, 345 [1950].

² K. SCHUBERT, Z. Naturforsch. **11a**, 920 [1956].

dern eine A 3-Struktur mit dem Achsverhältnis 1,63. Übt man auf diese A 3-Struktur eine einachsige Dehnung aus, so ergibt sich die Struktur des Zinks in einer Näherung, die Tab. 1 verdeutlicht. Man kann nun die Annahme machen, daß die einachsige Dehnung bei der Morphotropie Cu...Zn stattfindet, um der höheren Elektronenzahl des Zn-Atoms Raum zu geben. Setzt man ferner voraus, daß sich die Elektronendichte beim Übergang Cu(A 1) zu Zn(A 3) nicht sehr ändert, so kommt man von der Achsverhältnisänderung etwa auf die Zahl 8 : 9 Elektronen, die man den Elektronen $3d^{10}4s^1$ und $3d^{10}4s^2$ zuordnen wird. Es wird also nahegelegt, bei Kupfer und Zink ein Gas der d+s-Elektronen ähnlich dem Valenzelektronengas der Leitfähigkeitstheorie anzunehmen, das für strukturelle Vorkommnisse von Einfluß ist.

Gitterkonstante	Cu (kX)	Zn (kX)	Unterschied (%)
in hex. Basis	$a/\sqrt{2} = 2,55$	$a = 2,65$	4
hex. Achse	$a\sqrt{3}/2 = 4,17$	$c = 4,93$	18
Achsverhältnis	$c'/a' = 1,63$	$c/a = 1,86$	14

Tab. 1. Vergleichbare Gitterkonstanten von Cu und Zn.

In einem Deutungsvorschlag wurde dem Kupfer eine Korrelation zugeordnet², die sich aus den Vektoren $a_i/4$ aufbaut, wobei a_i die Kanten der 4-atomig kubisch aufgestellten A 1-Struktur des Kupfers sind. Damit erhält eine Atomschicht der Art (111) 4 Elektronenplatzschichten, d. h. die gedachte A 3-Struktur 8 Schichten und die Struktur des Zinks 9 entsprechende Schichten. Es wird dabei vorausgesetzt, daß eine ganzzahlige Erhöhung der Zahl der Schichten je Gittertranslation (Rasteränderung vermöge Änderung des Rasterquotienten von 8 auf 9) wieder zu einer energetisch günstigen Situation führt, z. B. müßte sich im Falle des Zinks das Elektronenplatzgitter u. a. in der „Rinne“ des FOURIER-Koeffizienten (0018) des Potentials bewegen. Bei dem sogleich anzuführenden Beispiel des Indiums und weiter unten bei den Legierungen kommen auch gebrochene Rasteränderungen vor.

Die Struktur des Zinks gestattet außer der angeführten Ortskorrelation noch eine besonders günstige Verteilung der Impulse der Valenzelektronen.

Wie JONES erstmalig vorschlug³, und wie in einer geeigneten Darstellung der Verhältnisse leicht zu übersehen ist⁴, wird die BRILLOUIN-Ebene (002) des Zn von der FERMI-Kugel überragt und die BRILLOUIN-Ebene (011) tangiert. Diese Impulsverteilung erklärt die Änderung des Achsverhältnisses c/a bei Änderung der Valenzelektronenkonzentration, oder besser gesagt, sie ist mit ihr verträglich. Es gibt nämlich andere Kristallstrukturen, die ebenfalls die Valenzelektronenkonzentration 2 haben, aber eine wesentlich andere Struktur aufweisen, z. B. das Ag_3Sb . Durch die Bemerkung von JONES wird also ein zusätzliches Argument wie das obige für die Struktur des Zinks (oder für die Morphotropie Cu...Zn) nicht überflüssig gemacht.

Ein zweites Beispiel einer einachsigen Dehnung bei Elementen ist das Indium. Um diese in Richtung der c -Achse um 7% tetragonal gedehnte A 1-Struktur besser zu verstehen, müssen wir Legierungen des Indiums mit solchen Elementen betrachten, die einerseits die Elektronenkonzentration ändern, andererseits aber den Gesamtbindungs Zustand möglichst wenig beeinflussen. Das sind die Elemente Cadmium und Zinn. Legiert man In + 4,5 Atom-% Cd⁵, so fällt das Achsverhältnis c/a auf 1,04. Da die Phase nicht mehr als 4,5% Cd bei Zimmertemperatur aufnimmt, ist eine weitere Senkung des Achsverhältnisses nicht möglich. Erwärmst man jedoch Legierungen zwischen 5 und 15% Cd auf 100°C, so ergibt sich eine kubische A 1-Struktur. Legiert man andererseits In + Sn⁶, so steigt das Achsverhältnis auf nahezu 1,10 bei etwa 9,6 Atom-% Sn an. Bei 14,5 Atom-% Sn findet man eine tetragonal verkürzte Phase mit $c/a = 0,92$, deren Achsverhältnis auf 0,90 bei 22,0% Sn fällt. Bei 120°C findet sogar bis 40% ein Abfall auf 0,87 statt⁷. — Auch diese zweiachsige Dehnung, die seltener vorkommt, paßt zu unserer Regel, weil sie in gewisser Weise das gleichzeitige Wirken zweier einachsiger Dehnungen darstellt. Daß dieses Erscheinungsbild mit dem Bandmodell verträglich ist⁴, steht in Analogie zum Zink. Wie bei Zn(A 3) scheint aber das Bandmodellargument nicht ausreichend, weil andere Legierungsphasen mit gleicher Elektronenkonzentration die Erscheinungen nicht zeigen.

³ H. JONES, Proc. Roy. Soc., Lond. **140**, 396 [1934].

⁴ K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **43**, 1 [1952].

⁵ W. BETTERIDGE, Proc. Phys. Soc., Lond. **50**, 519 [1938].

⁶ C. G. FINK, E. R. JETTE, S. KATZ u. F. J. SCHNETTLER, Trans. Elektrochem. Soc. **88**, 229 [1945].

⁷ K. SCHUBERT, U. RÖSLER, W. MAHLER, E. DÖRRE u. W. SCHÜTT, Z. Metallkde. **45**, 643 [1954].

Um zu einem Ortskorrelationsvorschlag zu gelangen, beachten wir, daß in dem Vorschlag für Kupfer 16 Plätze je Atom zur Verfügung standen und bei Zink 18. Mit 20 Plätzen je Atom bei Indium müßten in der Zelle 80 Plätze vorhanden sein, was bei A 1-Struktur zu einem Raster von $a/4,3$ führen würde. Es erscheint möglich, daß die Rasterung 4,3 4,3 4,3 energetisch weniger günstig ist als die Rasterungen 4,25 4,25 4,5 bzw. 4,5 4,5 4,25, die zu den beobachteten Achsverhältnissen passen.

Wir gehen nunmehr zur Betrachtung von Legierungsphasen über, wobei wir zunächst die Partner auf den linken Teil des periodischen Systems der Elemente beschränken, dann einen Partner links und einen rechts zulassen, und schließlich beide von der rechten Seite nehmen.

Legierungen zwischen Übergangsmetallen und leichten Metallen

Bei diesen Legierungen wollen wir solche Phasen herausgreifen, zu denen eine naheliegende Ortskorrelationsdeutung gefunden wurde. Ferner mögen Legierungen aus Komponenten betrachtet werden, die sich in ihren Außenelektronenzahlen nicht zu sehr unterscheiden.

Die Struktur von Al_3Ti kann als Überstruktur der A 1-Struktur des Aluminiums aufgefaßt werden^{8, 9}, ebenso übrigens die Struktur des Al_3Zr ⁹, die noch eine zusätzliche innere Verzerrung aufweist. Das Achsverhältnis der Strukturen liegt zwischen 1,12 (Al_3Ti) und 1,08 (Al_3Zr), wenn man sich auf die 4 Atome enthaltende Unterstrukturzelle bezieht. Da in der Zusammensetzung Aluminium überwiegt und da die Unterstruktur der Phase der Struktur des Aluminiums gleicht, werden wir eine ähnliche Bindung in Aluminium und Al_3Ti erwarten. Isotyp zu Al_3Ti ist u. a. Al_3V , Al_3Nb , Al_3Ta . In allen diesen Phasen ist die Außenelektronenkonzentration größer als im Aluminium, so daß wir es wieder mit einer einachsigen Dehnung bei Erhöhung der Elektronenkonzentration zu tun haben. Die Tatsache, daß sich die a -Achse beim Übergang $\text{Al} \dots \text{Al}_3\text{Ti}$ kontrahiert, ist Ausdruck für die Verkleinerung des Rasters bei konstantem Rasterquotienten vermöge Zulegierung von Titan und kann nicht als Widerspruch gegen die Einachsigkeit der Dehnung an-

gesehen werden. Die aus den Rasterkonstanten 2,02 (Al) und 1,66 (Ti)² interpolierte Größe 1,92 ist genau gleich der Rasterkonstanten des unten für Al_3Ti zu erwähnenden Ortskorrelationsvorschlags. Wegen $c/a \approx 1,125 = 9 : 8$ wird man den Effekt den neun Elektronen der drei Al-Atome und den vier Elektronen des Ti-Atoms, die in der Unterstrukturzelle enthalten sind, zuordnen. Wie bei Zink ist die Größe der Dehnung wieder größer als das entsprechende Verhältnis der Elektronenzahlen; diese Tatsache läßt sich als durch das veränderliche Besetzungsverhältnis bedingt ansehen.

Vom Standpunkt des Bandmodells der Valenzelektronen kann man hier wieder eine Überragung der BRILLOUIN-Ebene (002) annehmen⁴. Man muß dabei aber voraussetzen, daß das Titan nur mit einem Elektron je Atom im Valenzelektronengas wirkt. Diese Annahme hat sich bei einer zusammenfassenden Diskussion der Elementstrukturen² nicht bewährt. Es bleibt auch unerklärlich, warum Al_3V mit einer deutlich höheren Elektronenkonzentration ein etwas kleineres Achsverhältnis als Al_3Ti hat¹⁰. Ferner bedingen die Erscheinungen des Al-Mischkristalls mit Zn bzw. Ag die Annahme einer allseitigen Überragung der FERMI-Kugel im Aluminium¹¹.

Vom Standpunkt der Ortskorrelation kann man dieses Verhalten eher verstehen. Wir nehmen an, daß der kleinen Änderung der a -Gitterkonstanten beim Übergang $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$ keine Änderung des Rasterquotienten in der Basis entspricht, sondern daß sich das Raster (Elektronenplatzgitter) genau so wie das Kristallgitter zusammenzieht. Dann folgt für das Raster in Richtung der c -Achse eine Vervielfachung wie 9 : 8 oder 4,5 : 4,0. Eine Ortskorrelation mit dem Rasterquotienten 4 und einer geeigneten Elektronenzahl ist die A 2-Korrelation mit der Gitterkonstanten $a/2$, wo a die Gitterkonstante der A 1-Kristallstruktur ist. Durch die Beifügung einer Elektronenplatzebene parallel zur Basis auf je 2 c -Translationen der Unterstruktur und eine die kubische Symmetrie des Rasters wiederherstellende Dehnung des Kristallgitters werden 2 neue Elektronenplätze je Unterstrukturzelle verfügbar. Setzt man wieder voraus, daß die Änderung des Rasterquotienten zu einer energetisch günstigen Situation führt,

⁸ W. L. FINK, H. R. VAN HORN u. P. M. BUDGE, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **1931**, 421.

⁹ G. BRAUER, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 1 [1939]; Strukturbericht (SB) **7**, 13, 100.

¹⁰ G. BRAUER, Z. Elektrochem. **49**, 208 [1943].

¹¹ K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **41**, 417 [1950].

so wird es besser verständlich, daß dieselbe Situation bei Al_3Ti und Al_3V mit verschiedenen Besetzungsverhältnissen wahrgenommen werden kann. Schließlich betrachten wir noch die dem Al_3Ti isotopen Strukturen TiGa_3 und ZrGa_3 ¹². Man kann hier annehmen, daß mit der Abzählung Ti^4Ga_3^3 die Ortskorrelation des TiAl_3 aufgebaut wird, an die sich die d-Elektronen der Ga-Atome korrelativ anpassen. — Ein Endglied obiger Reihe ist das Si_2Zr ¹³, das bei dem Raster $a/2 = 1,86$; $c/2 = 1,83$; $b/8 = 1,83$ kX eine A 2-Korrelation vom Besetzungsverhältnis 0,75 zuläßt. Eng verwandt, jedoch mit erheblich anderer Atomanordnung ist ThSi_2 mit $a/2 = 2,06$; $c/7 = 2,05$ und dem Besetzungsverhältnis 0,86, das die Teilnahme von weiteren Th-Elektronen anzeigen.

Chemisch verwandt mit dem Al_3Ti ist das MoSi_2 ¹⁴ (mit den Isotypen WSi_2 , ReSi_2 , $c/a = 2,452$ ¹⁵). Man hat nämlich bei Al_3Ti und Si_2Mo ein T-Atom mit einer größeren Zahl von leichten Atomen gittermäßig vereinigt. Fragt man danach, ob sich in der Struktur von MoSi_2 ebenfalls eine A 2-Korrelation verwirklichen kann, so wird man geführt auf eine A 2-Korrelation mit dem annähernd kubischen Raster $a/2 = 1,6$; $c/5 = 1,57$ und dem Besetzungsverhältnis $14/20 = 0,70$ [bzw. für ReSi_2 $15/20 = 0,75$ (Abb. 1)]. Das Cr_2Al ¹⁶, das geometrisch isotyp zu MoSi_2 ist, hat eine größere Elektronenkonzentration (5 gegen 4,5), und ein größeres Achsverhältnis c/a (2,878 gegen 2,45), so daß obige Dehnungsregel erfüllt ist. Während die genannten Verbindungen ein Achsverhältnis haben, welches kleiner als das der A 2-Struktur ist, kennt man auch Phasen mit übernormalen Achsverhältnissen, nämlich VRu ($c/a = 1,04$), NbRu (1,13), TaRu (1,17)¹⁷ (Abb. 1).

Da die Elektronenkonzentration dieser Phasen mit 6,5 deutlich oberhalb derjenigen von Chrom (Elektronenzahl 6) liegt, erkennt man wieder die Bestätigung unserer Gesetzmäßigkeit. — Zurückkehrend zu MoSi_2 betrachten wir dessen Stapelvarianten, die von WALLBAUM¹⁵ bei Gelegenheit der Bestimmung einiger weiterer Vertreter geometrisch verglichen wurden: das hexagonale CrSi_2 (C 40)¹⁸ und das orthorhombische TiSi_2 (C 54)¹⁹. An den

¹² H. J. WALLBAUM, Z. Metallkde. **34**, 118 [1942].

¹³ H. SCHACHNER, H. NOWOTNY u. H. KUDIELKA, Monh. Chem. **85**, 1140 [1954].

¹⁴ W. ZACHARIASEN, Z. phys. Chem. **128**, 39 [1927]; SB **1**, 740, 783.

¹⁵ H. J. WALLBAUM, Z. Metallkde. **33**, 378 [1941].

¹⁶ A. J. BRADLEY u. S. S. LU, Z. Krist. (A) **96**, 20 [1937]; SB **5**, 5, 53.

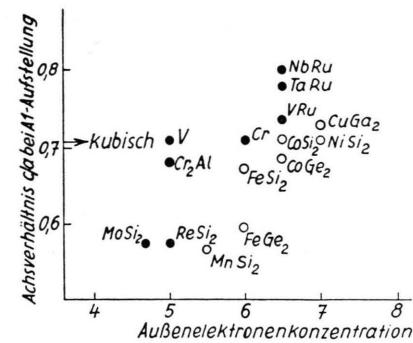


Abb. 1. Einige tetragonal verzerrte Phasen mit A 2-Unterstruktur. ● Ordnungsabarten der A 2-Struktur; ○ Lückenabarten der A 2-Struktur.

Isotypenlisten NbSi_2 , TaSi_2 , NbGe_2 , TaGe_2 (C40) und TiGe_2 , ZrSn_2 (C 54) liest man ohne weiteres eine Elektronenregel für das Erscheinen der Typen ab. Unsere Dehnungsregel wird erfüllt durch eine Bemerkung von WALLBAUM über das Achsverhältnis c/a bei hexagonaler Aufstellung aller Typen: Die RÖNTGEN-Messung zeigt nämlich die geeignet umgerechneten Achsverhältnisse von Abb. 2, d. h., mit

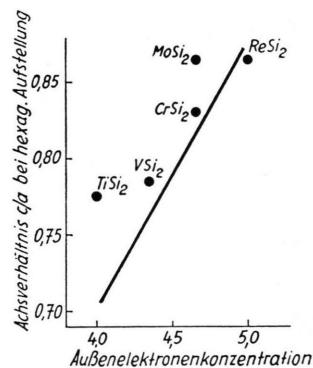


Abb. 2. Achsverhältnisse von Phasen der MoSi_2 -Familie. Die eingetragene Gerade gibt eine Proportionalität der Koordinaten wieder.

sinkender Elektronenzahl fällt auch das Achsverhältnis. Da das Besetzungsverhältnis ebenfalls ein Parameter ist, der eine Änderung der Elektronenkonzentration gestattet, wird man nicht erwarten, daß die Verkleinerung des Achsverhältnisses proportional der Elektronenkonzentration ist. In der Tat wird

¹⁷ P. GREENFIELD u. P. A. BECK, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs., J. Metals **1956**, 265.

¹⁸ B. BORÉN, Ark. Kem. Mineral. Geol. **11a**, Nr. 10 [1933]; SB **3**, 35, 629.

¹⁹ F. LAVES, H. J. WALLBAUM, Z. Krist. A **101**, 78 [1939]; SB **7**, 12, 95.

man, wenn man im Hinblick auf die große Streuung der Werte eine Aussage über die Steigung machen will, einen geringeren Wert annehmen, als es der Proportionalität entspricht. Die Morphotropie $TiSi_2 \dots CrSi_2 \dots MoSi_2$ erscheint in unserer Betrachtungsweise als Folge des Dehnungsmechanismus. Die Tatsache, daß ein Atom in einer hexagonal dichtest gepackten Schicht von $MoSi_2$ nur 2 nächste Nachbarn in der nächsten Schicht hat, erleichtert die Dehnung. Man kann sich auch Argumente zurechtlegen, daß bei den speziellen Stapelfolgen von $CrSi_2$ und $TiSi_2$ gegenüber $MoSi_2$ die Kompression etwas erleichtert wird. Bemerkenswerterweise liegt jedoch das Achsverhältnis für VSi_2 bereits unter dem zu Aluminium gehörigen Wert 0,816. Es findet also keine Extrapolation der Achsverhältnisse von $MoSi_2$ usw. auf Aluminium statt, was erklärlich erscheint, wenn man bedenkt, daß die A 2-Korrelation bei beiden Strukturen verschieden zu dem dichtest gepackten Bauelement liegt. Diese Tatsache gibt eine um 18% kleinere Rasterkonstante bei $MoSi_2$, wenn das Bauelement bei Al und $MoSi_2$ gleich groß angenommen wird.

An die Varianten der A 2-Struktur $MoSi_2$ und Cr_2Al schließt die Struktur des $FeSi_2$ durch einen Mechanismus an, der von NiAl bekannt ist. Bei dieser Phase wird die Konzentrationsänderung zu Al-reichen Zusammensetzungen nicht durch Substitution bewerkstelligt, sondern dadurch, daß Ni-Atome aus dem Gitter herausfallen. Es wird durch diesen Prozeß nahegelegt, daß $FeSi_2$ mit einer gedachten, tetragonal verkürzten $FeSi_2$ - $(B\bar{2})$ -Struktur zu vergleichen und mit der Elektronenkonzentration 6,0 und dem beobachteten Achsverhältnis in Abb. 1 einzutragen. Wie man sieht, ergibt sich dadurch eine gute Einfügung der Struktur und ihrer Homöotypen zu den übrigen Beobachtungsdaten. Man erkennt aus der Abb. 1, daß die Morphotropie $FeSi_2 \dots CoSi_2 \dots CuGa_2$ ein Beispiel für das Dehnungsgesetz ist, unabhängig von obiger Zuordnung zur A 2-Familie.

Legierungen zwischen Übergangsmetallen und B-Elementen

Diese Legierungen umfassen eine sehr große Anzahl von Phasen. Wir betrachten als Beispiel Phasen der Zusammensetzung T_1B_1 . Es wurde gezeigt, daß für derartige Phasen u. a. die Strukturen B 2, B 20, B 31 und B 8 in Frage kommen²⁰. Uns interessiert hier der B 31-Typ, weil er als verzerrter B 8-Typ möglicherweise der Dehnungsregel genügt. Bei der Feststellung der Elektronenkonzentration treten

hier allerdings Schwierigkeiten auf, weil die T-Metalle Cr, Mn, Fe in den Legierungen so wirken, als ob sie etwa 8 Elektronen beisteuerten. Man erkennt dies, indem man alle Phasen in ein Koordinatensystem einträgt, deren Ordinaten die Außenelektronenzahl des T-Atoms bzw. die Valenzelektronenzahl des B-Atoms sind. Dann läßt sich obige Aussage aus dem Stabilitätsgebiet der einzelnen Typen ablesen²⁰. Man kann sich jedoch von der Aufsuchung absoluter Elektronenkonzentrationen befreien, indem man nur morphotrope Reihen vergleicht, in denen ein Partner festgehalten wird. Dann läßt sich mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß sich die Elektronenkonzentration in einem bestimmten Sinne ändert. – Es wurde nun bemerkt, daß der B 31-Typ in zwei Untertypen zerfällt, welche sich durch ihr Achsverhältnis in derjenigen Gitterebene unterscheiden, die der Basis des B 8-Gitters entspricht. Wir betrachten die Gitterkoordinaten

$$c_{B31} = (a_1 + a_2)_{B8}, \quad a_{B31} = (a_1 - a_2)_{B8}.$$

Während im hexagonalen Fall $(a/c)_{B31} = \sqrt{3}$ ist, sind orthorhombisch zwei Fälle denkbar: $a/c < \sqrt{3}$ und $a/c > \sqrt{3}$. Wir wollen die beiden Möglichkeiten als k (kurz) und l (lang) unterscheiden. Beide Möglichkeiten sind in der Natur verwirklicht. Das bis jetzt vorliegende Erfahrungsmaterial legt den Schluß nahe, daß l bei kleineren und k bei größeren Elektronenkonzentrationen stabil ist. Wir führen dafür die Morphotropien an: CrP(l), MnP(l), FeP(l), CoP(k); CrAs(l), MnAs(l), FeAs(l), CoAs(k), RhSb(k); IrGe(l), PtGe(k), PtSi(k); RhGe(l), PdGe(l), PdSn(k).

Auf Grund einer geometrischen Diskussion kann man feststellen, daß der B 31 l-Typ aus dem B 20-Typ durch Umordnung einiger Atomlagen und Dehnung in der $[100]_{B31}$ -Richtung hervorgeht. Da, wie früher gezeigt wurde²⁰, der B 20-Typ elektronärmer als der B 31-Typ ist, gehört die Morphotropie B 20 ... B 31 l zu unserer Dehnungsregel. Auch den B 31 k-Typ kann man dazurechnen, wenn man annimmt, daß B 31 k aus B 31 l dadurch hervorgeht, daß auf B 31 l zusätzlich eine einachsige Dehnung wirkt, deren Richtung sich von der Dehnungsrichtung des B 31 l um 60° in der Basis unterscheidet. Die Erzeugung des k-Typs durch zwei Dehnungen ist nur eine formale Aussage, der die k-Verzerrung bewirkende Faktor ist im Mittel kleiner als der die l-Verzerrung bewirkende Faktor. Die Morphotropie B 31 l ... B 31 k kann jedoch ohne Vorschläge für die

²⁰ P. ESSLINGER u. K. SCHUBERT, Z. Metallkde., demnächst.

speziellen Raster unserem Mechanismus zugeordnet werden.

Außer den Typen B 311 und k gibt es noch eine elektronenreichere, verwandte Struktur, die in allen drei Richtungen der Basis gedehnt ist, nämlich das NiAs-Gitter. Die nunmehr isotrope Dehnung in der Basis findet innerhalb des B 8-Typs ihre Fortsetzung, d. h., das Achsverhältnis c/a nimmt im allgemeinen mit zunehmender Elektronenzahl ab, wie man aus Abb. 3 entnimmt. Man könnte aus obiger Deutung den Schluß ziehen, daß die c -Achse in einer morphotropen B 8-Reihe der Art VS...NiS konstant bleiben sollte, wenn man voraussetzt, daß das Elektronengitter konstant bleibt. Diese Annahme ist aber nicht zulässig, da ja die Rasterkonstante von den besonderen, beteiligten Atomsorten abhängt.

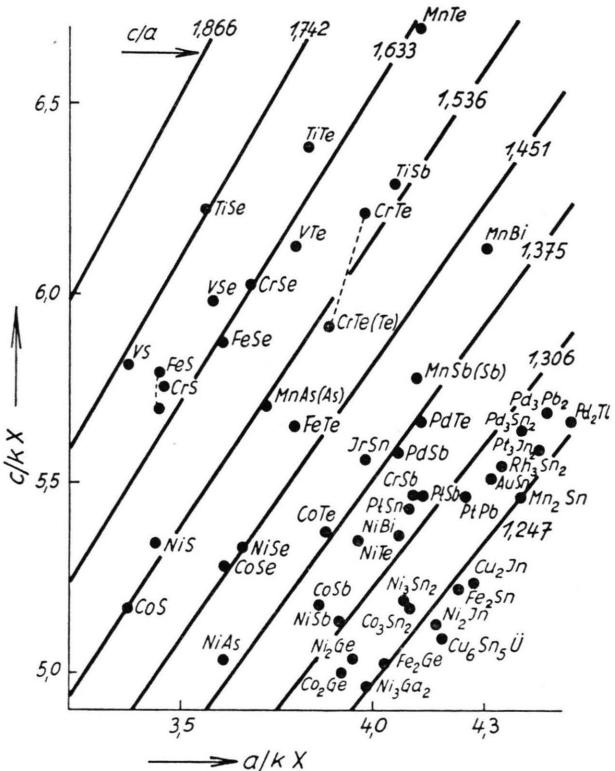


Abb. 3. Gitterkonstanten von NiAs(B 8)-Phasen.

Andererseits wird man erwarten, daß wegen des Rasters nicht jedes Achsverhältnis gleich wahrscheinlich ist. Daß eine gewisse Periodizität in der Wahrscheinlichkeit der Achsverhältniswerte bei B 8-Strukturen besteht, soll durch Abb. 3 gezeigt werden. — Es sind jedoch weitere Untersuchungen zur Prüfung

der Periodizität erwünscht, z. B. erhebt sich die Frage, ob Mischkristallbildung zwischen B8-Strukturen verschiedener Achsverhältnisse ebenso leicht möglich ist, wie zwischen Strukturen des gleichen Achsverhältnisses.

Nichtmetallische Phasen

Auch bei salzartigen Verbindungen findet man die Dehnungsercheinung. Man unterscheidet hier bekanntlich häufig zwischen heteropolarer und homöopolarer Bindung. Wir wollen für jede dieser Bindungsarten ein Beispiel betrachten.

Als Musterbeispiel homöopolarer Bindung sieht man häufig den Diamanttyp an. Es ist bekannt, daß es außer den Elementen vom A 4-Typ auch zweikomponentige Diamantgitter gibt, die ebenso wie der Diamant die Valenzelektronenkonzentration 4 aufweisen. Als Beispiel betrachten wir ZnS(B 3) und ZnSe(B 3) und stellen diese Strukturen aus Gründen des Vergleichs mit anderen Phasen trigonal dreifach primitiv auf (vgl. Tab. 2). Als elektronenreicheren Verwandten von ZnS und ZnSe betrachten wir GaS und GaSe. GaS ist hexagonal (Tab. 2), und GaSe hat bei einer bestimmten Konzentration ebenfalls eine hexagonale Struktur mit den in der Tabelle genannten Gitterkonstanten. Die Strukturen sind zwar nicht identisch mit der Diamantstruktur,

Phase (Typ)	a/kX	c/kX	Zahl der Atome je Zelle	c/a je 6 Atome	Literatur
CuS (B 18)	3,80	16,4	12	2,16	1*
ZnS (B 3)	3,84	9,37	6	2,45	2*
GaS	3,58	15,4 ₇	8	3,24	3*
CuSe (B 18)	3,93	17,23	12	2,19	4*
ZnSe (B 3)	4,00	9,80	6	2,45	2*
GaSe	3,73	15,89	8	3,19	5*

1* Strukturbericht (SB) 2, 10.

2* SB 1, 77.

^{3*} H. HAHN u. G. FRANK, Z. anorg. Chem. **278**, 341 [1955].

^{4*} Structure Reports **12**, 86.

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

Tab. 2. Dehnungsmorphotropie der Diamantstruktur.

aber sie haben noch eine große Ähnlichkeit mit ihr. Das auf 6 Atome bezogene Achsverhältnis ist um etwa 30% gegenüber ZnSe gedehnt, während die Valenzelektronenkonzentration um 13% angestiegen ist. Wie in den obigen Fällen erscheint die geänderte Atomlage als eine Abweichung vom B 3-Muster, die

der Dehnung des Gitters irgendwie Rechnung trägt. Die Tatsache, daß das Achsverhältnis verhältnismäßig stärker wächst als die Elektronenzahl, ist analog z. B. der Morphotropie $\text{Al} \dots \text{Al}_3\text{Ti}$. Im Rahmen der Ortskorrelationsargumente kann man sagen, daß das schlechtere Passen der Ortskorrelation ein kleineres Besetzungsverhältnis bedingt. Auch der Vergleich der Rasterkonstanten fällt gut aus: ZnSe hat mit 2,00 kX dieselbe Rasterkonstante wie Germanium; setzt man für Krypton die Rasterkonstante 1,42 voraus, so interpoliert sich der Wert für GaSe zu 1,93, während 1,86 beobachtet wird.

Um die Morphotropin $\text{ZnS} \dots \text{GaS}$ und $\text{ZnSe} \dots \text{GaSe}$ nicht als Zufall erscheinen zu lassen, betrachten wir zusätzlich die Strukturen des CuS und CuSe , deren Gitterkonstanten wieder aus Tab. 2 zu entnehmen sind. Während die Elektronenzahl um 14% abgenommen hat, sinkt das Achsverhältnis nur um 12%, so daß wieder ein etwas niedrigeres Besetzungsverhältnis folgt. Auch hier darf man annehmen, daß die Ortskorrelation der Elektronen in der komplizierteren CuS - bzw. CuSe -Struktur schlechter paßt als in der sehr einfachen $\text{B}3$ -Struktur, d. h. zu einem niedrigeren Besetzungsverhältnis führt. —

Als Beispiel für die heteropolaren Strukturen gilt das $\text{NaCl}(\text{B}1)$. Derselbe Bindungszustand wird wesentlich in den chemisch verwandten Verbindungen $\text{CaO}(\text{B}1)$ und $\text{CaS}(\text{B}1)$ herrschen. Wir betrachten diese Vertreter des Typs, weil es zu ihnen Verzerrungsverwandte gibt. — Ein beachtenswerter Fall ist die Verbindung CaC_2 , in der das C_2 wie eine ellipsoidische Gitterpartikel wirkt. Die Zahl der Elektronen bei CaC_2 , bezogen auf ein Ca-Atom, ist größer als bei CaO . Es erscheint daher als Bestätigung unserer Regel, daß das CaC_2 in einer tetragonal gedehnten $\text{B}1$ -Struktur aus Ca-Atomen und C_2 -Gitterpartikeln kristallisiert. Bezuglich eines Ortskorrelationsvorschlags sei auf eine frühere Betrachtung verwiesen²¹. Man könnte meinen, daß die nicht kugelsymmetrische Gestalt der C_2 -Gitterpartikel die tetragonale Verzerrung ausreichend erkläre; die Aussage richtet sich zwar nicht gegen das hier zu belegende Morphotropiegesetz, sondern nur gegen seine Deutung durch eine Ortskorrelationsannahme. Im Hinblick auf diese Annahme ist es deshalb von Bedeutung, daß im CaSi ²² eine Struktur vorliegt,

die durch Auffindung der Isotypen CaGe und CaSn ²³ gut gesichert ist, und die als verzerrte und mit Stapeländerungen versehene NaCl -Struktur angesehen werden kann. Ein in Tab. 3 angeführter Ortskorrelationsvorschlag hat die merkwürdige Eigenschaft, mehr Plätze zur Verfügung zu stellen als der für die $\text{B}1$ -Struktur zuständige Ortskorrelationsvorschlag ($\text{B}1$ -Ortskorrelation mit den Rasterkonstanten $a/4$). Man kann sich vorstellen, daß die Zahl der Plätze in CaSi von dem zur CaSi -Struktur gehörigen, offenbar niedrigen Besetzungsverhältnis stark herabgesetzt wird. In Tab. 3 sind einige weitere Vertreter der NaCl -Familie aufgeführt, zusammen mit einer möglichen Ortskorrelationsdeutung. Es erscheint bemerkenswert, daß TLJ mit einem Elektronenüberschuß zwar geometrisch isotyp zu CaSi ist, aber andere Achsverhältnisse hat. Diese Tatsache ist analog zum Verhalten der Legierungen mit „Verwerfungsüberstrukturen“, in denen sowohl ein Elektronenüberschuß als auch ein Elektronenunterschuß eine Stapeländerung liefert, wobei aber im ersten Fall ein gedehntes und im zweiten ein zusammengedrücktes Achsverhältnis vorliegt²⁴. Unter der Voraussetzung, daß die Ortskorrelationsvorschläge eine Wirklichkeitsbedeutung haben, erhebt sich die Frage, warum der Rasteränderung $1/4$, die bezüglich der Normalabstände der Elektronenplatzebenen eine Rasteränderung $1/2$ darstellt, eine energetische Bedeutung zukommt. Man erhält einen Hinweis in dieser Richtung, wenn man bedenkt, daß ein niedriger Bruch in der Rasterkonstanten auch einen verhältnismäßig niedrigen FOURIER-Koeffizienten des Potentials nach sich zieht.

Schlußbemerkung

Es ist nützlich, die oben angestellte Untersuchung zu vergleichen mit einer Betrachtungsweise, die von Chemikern seit etwa 120 Jahren angewandt wird, und die von BILTZ und KLEMM²⁵ weiterentwickelt und zusammenfassend dargestellt wurde. Es handelt sich um die „Volumenchemie“ der kondensierten Phasen. In diesem Forschungszweig wird weitgehend von den Strukturbesonderheiten der Verbindungen abgesehen, und es ergibt sich eine Anzahl

²¹ K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **46**, 100 [1955].

²² E. HELLNER, Z. anorg. Chem. **261**, 226 [1950].

²³ P. ECKERLIN, H. J. MEYER u. E. WÖLFEL, Z. anorg. Chem. **281**, 322 [1955].

²⁴ K. SCHUBERT, B. KIEFER, M. WILKENS u. R. HAUFER, Z. Metallkde. **46**, 692 [1955].

²⁵ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leop. Voss, Leipzig 1934.

Phase (Struktur) Elektronenabzähl.	Gitterkonstante, Rastervorschlag			Plätze je Molekül	Besetzungs- Verhältnis	Literatur
	a/kX	b/kX	c/kX			
Ca ¹⁰ O ⁶ (B 1)	4,80					1+
	4 · 1,20					
Ca ¹⁰ C ₂ ⁴ (C 11)	5,48		6,37	16	1,00	2+
	4 · 1,37		4,66 · 1,37	18,7	0,96	
Ca ¹⁰ S ⁶ (B 1)	5,69					3+
	4 · 1,42					
Ca ¹⁰ Si ⁴ (B 33)	3,91	4,59	10,79 ₅	16	1,0	4+
	2,00 2 · 1,38	2,33 2 · 1,39	7,5 · 1,44	17,5	0,80	
Ca ¹⁰ Se ⁶ (B 1)	5,91					5+
	4 · 1,48					
Ca ¹⁰ Ge ⁴ (B 33' Å)	4,00	4,57	10,84	16	1,00	6+
	2,00 2 · 1,42	2,25 2 · 1,44	7,5 · 1,45	16,9	0,83	
Ca ¹⁰ Te ⁶ (B 1)	6,34					7+
	4 · 1,58					
Ca ¹⁰ Sn ⁴ (B 33' Å)	4,35	4,82	11,52	16	1,00	6+
	2,00 2 · 1,54	2,25 2 · 1,52	7,5 · 1,54	16,9	0,83	
Ge ¹⁴ S ⁶ (B 16)	3,64	4,29	10,42			8+
	2,25 2 · 1,14	2,67 2 · 1,14	9 · 1,16	23,9	0,84	
Pd ¹⁰ O ⁶ (B 17)	4,28	4,28	5,314			9+
	4 · 1,07	4 · 1,07	5 · 1,06	20	0,80	
Cd ¹² O ⁶ (B 1)	4,69					10+
	4,50 · 1,04					
Sn ¹⁴ O ⁶ (B 10)	3,80	3,80	4,82	22,8	0,79	11+
	2,50 2 · 1,07	2,50 2 · 1,07	4,5 · 1,07	28	0,71	
In ¹³ S ⁶ (Eig. Typ)	3,93	4,44	10,63			12+
	2,25 2 · 1,24	2,50 2 · 1,25	8,50 · 1,25	23,8	0,80	
Sn ¹⁴ S ⁶ (B 16)	3,98	4,33	11,18			13+
	2,25 2 · 1,25	2,50 2 · 1,23	9 · 1,24	25,3	0,79	
SnPbS ₂ (B 16)	4,04	4,28	11,33			13+
	2,25 2 · 1,27	2,375 2 · 1,27	9 · 1,26	23,8	0,84	
Sn ¹⁴ Se ⁶ (B 16)	4,19	4,46	11,57			14+
	2,33 2 · 1,27	2,50 2 · 1,26	9 · 1,28	26,2	0,76	
Hg ¹² O ⁶ (Eig. Typ)	3,296	3,513	5,504			15+
	1,875 2 · 1,24	2 2 · 1,24	4,5 · 1,22	17	0,95	
Tl ¹³ F ⁶ (B 24)	5,180	5,495	6,080			16+
	4,25 · 1,22	4,50 · 1,22	5,00 · 1,22	24	0,84	
Pb ¹⁴ O ⁶ (B 10)	3,97	3,97	5,01			11+
	2,50 2 · 1,12	2,50 2 · 1,12	4,50 · 1,11	28	0,71	
Pb ¹⁴ O ⁶ (Eig. Typ)	5,47	4,73	5,87			17+
	4,67 · 1,17	4,00 · 1,18	5,00 · 1,17	23,3	0,86	
Pt ¹⁰ S ⁶ (B 17)	4,91	4,91	6,10			18+
	4,00 · 1,23	4,00 · 1,23	5,00 · 1,22	20	0,80	
Hg ¹² Cl ⁷ (D 3 ₁)	6,29	6,29	10,89			19+
	5 · 1,26	5 · 1,26	8,65 · 1,26	27	0,70	
Hg ¹² Br ⁷ (D 3 ₁)	6,56	6,56	11,10			19+
	5 · 1,31	5 · 1,13	8,5 · 1,31	26,5	0,72	
Hg ¹² J ⁷ (D 3 ₁)	6,96	6,96	11,61			19+
	5 · 1,39	5 · 1,39	8,35 · 1,39	26,0	0,73	
Tl ¹³ J ⁷ (B 33)	5,24	4,57	12,92			20+
	2,50 2 · 1,48	2,25 2 · 1,43	9 · 1,43	25,3	0,79	

1+ SB 1, 118, 769.

2+ SB 1, 218, 740.

3+ SB 1, 126, 769.

4+ SR 13, 48.

5+ SB 1, 134, 769.

7+ SB 1, 135, 769.

6+ P. ECKERLIN, H. J. MEYER u. E.

WÖLFEL, Z. anorg. Chem. 281,

322 [1955].

8+ SB 2, 8, 232.

9+ SB 1, 771.

10+ SB 1, 120.

11+ SB 1, 89; SB 11, 237.

12+ E. GÜNZEL u. K. SCHUBERT, Na-

turwiss. 41, 448 [1954].

13+ SB 3, 14, 253.

14+ A. OKAZAKI u. I. UEDA, J. Phys.

Soc., Japan 11, 470 [1956].

15+ SB 1, 769.

16+ SB 3, 9, 226.

17+ SR 11, 237.

18+ SB 2, 9, 234.

19+ SB 1, 239.

20+ SB 4, 6, 96.

Tab. 3. Einige Vertreter der NaCl-Familie mit Gitterkonstanten und Ortskorrelationsvorschlägen.

wertvoller Regeln für die durch Pyknometrierung und Atomgewichtsmessung gewonnenen Ergebnisse über das Molvolumen. Als Beispiele solcher Regeln seien angeführt: 1. Das Molvolumen vieler Verbindungen läßt sich aus einem System von Atom- oder Ioneninkrementen linear berechnen. 2. Das mittlere Atomvolumen in einem Legierungssystem ist meistens eine recht glatte, allerdings „durchhängende“ Funktion der Zusammensetzung.

Letzten Endes ist die Volumenchemie eine Be- trachtung und Systematik des isotropen Teils eines durch Änderung der Verbindungspartner (d. h. durch Morphotropie) erzeugten Dehnungstensors, und es erhebt sich sofort die Frage, ob nicht eben- falls gewisse Regeln für den vollen morphotropen Dehnungstensor gelten. Man erkennt, daß in der obigen Betrachtung der Achsverhältnisse von dem isotropen Teil abgesehen bzw. sogar in gewisser Weise über ihn verfügt wurde. Eine wahre „Raum- chemie“ muß natürlich aus beiden Betrachtungen zusammengesetzt sein, und die Unterdrückung der Volumenchemie geschah oben nur zur Abkürzung der Darstellung. Während die Volumenchemie in erster Näherung von strukturellen Kenntnissen absehen kann, ist die „Verzerrungsschemie“ auf die

Kenntnisse der Strukturen angewiesen, denn wie anders könnten Verzerrungen eines Baumusters bei morphotropen Änderungen bestimmt werden? Meistens wird aber kein Gebrauch gemacht von der ganzen Strukturangabe, sondern lediglich von der Translationsgruppe und der Zahl der Atome je Zelle, die aus den Kenntnissen über spezifisches Gewicht, Atomgewicht und Translationsgruppe folgt. Man erschließt daraus die Vermutung, daß zwar die Einzelheiten der Atomanordnung innerhalb der Zelle aus einer umfassenderen Theorie der chemischen Bindung folgen, aber die Verzerrungen ähnlich wie in der Volumenchemie mit einfacheren Hilfsmitteln erfaßt werden können. Ein Beispiel dafür, daß das in der Tat zutrifft, ist obige Dehnungsregel, die zutrifft, ohne daß für die Atomanordnung mehr als allgemeine Verwandtschaft vorausgesetzt wird. Wie in der Einleitung erwähnt, sind Regeln über physikalische Größen einerseits Hilfsmittel zur Ordnung der Erfahrung und andererseits Gegenstand der Deutung. Während Aussagen der Volumenchemie den Theorien der Ortsdichte im Elektronengas zugänglich sind, dürften Aussagen über Verzerrungen ein Hinweis sein für die Ortskorrelation im Elektronengas.

Überführungsmessungen zur Bestimmung der Beweglichkeiten von ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ und Pb in geschmolzenen LiCl—PbCl₂-Gemischen

Von A. KLEMM und E. U. MONSE *

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. **12 a**, 319—334 [1957]; eingegangen am 20. Januar 1957)

Leitfähigkeitsmessungen und die Beobachtung wandernder Grenzen bei 650° C ergeben, daß die Beweglichkeit von Pb im ganzen Mischungsbereich mit der LiCl-Konzentration ansteigt, während die Beweglichkeit von Li bei 20 äqu. % LiCl ein Minimum besitzt. Aus der Isotopenanalyse folgt, daß die reduzierte relative Beweglichkeitsdifferenz der Li-Isotope (Masseneffekt) zwischen 100 und 20 äqu. % LiCl nahezu konstant gleich —0,14 ist, dann aber ansteigt und bei 5 äqu. % LiCl den Wert —0,27 erreicht. Es wird die Meßbarkeit von Beweglichkeiten in geschmolzenen Gemischen allgemein behandelt, eine Theorie der wandernden Grenzen gegeben und das experimentelle Ergebnis beim System LiCl—PbCl₂ diskutiert.

Unser Kennntisse über die Beweglichkeiten der Ionen und Isotope in Mischungen geschmolzener Salze und Metalle sind bisher sehr spärlich. In der Literatur fanden wir nur bei folgenden Systemen

diesbezügliche Daten: Verschiedene Metall-Mischungen, insbesondere Amalgame¹, KCl—PbCl₂²; SnCl₂—SnJ₂³, KCl—LiCl⁴, ^{39,41}KCl—LiCl⁴, ^{22,24}NaNO₃—KNO₃⁵, ^{6,7}LiNO₃—NaNO₃—KNO₃⁶.

einer Nachprüfung durch Überführungsmessungen nicht stand, worüber demnächst in dieser Zeitschrift berichtet werden soll.

¹ A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. P. HOERNES, Z. Naturforsch. **2 a**, 245 [1947].

² M. CHEMLA u. B. BONNIN, C. R. Acad. Sci., Paris **241**, 1288 [1955].

³ M. CHEMLA, C. R. Acad. Sci., Paris **242**, 1450 [1956].

* Dissertation Mainz 1957 (D 77).

¹ Vgl. K. E. SCHWARZ, Elektrolyt. Wanderg. in flüss. und fest. Metallen, Leipzig 1940.

² R. LORENZ u. G. FAUSTI, Z. Elektrochem. **10**, 630 [1904].

³ K. E. SCHWARZ, Z. Elektrochem. **47**, 144 [1941]. Die von SCHWARZ für geschmolzene AgNO₃—AgCl-, AgNO₃—AgBr- und AgNO₃—AgJ-Gemische auf Grund von Diffusionspotentialmessungen angegebenen Beweglichkeiten hielten