

# Über einige Beziehungen zwischen Kristallstrukturen

V. Zusammenwirken von zwei Ortskorrelationen der Elektronen bei messingartigen Legierungsphasen

Von KONRAD SCHUBERT

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart  
(Z. Naturforsch. 14 a, 650—658 [1959]; eingegangen am 3. April 1959)

Einige strukturelle Erscheinungen bei messingartigen Phasen lassen sich deuten unter der Annahme des Zusammenwirkens einer Ortskorrelation der äußeren Rumpfelektronen mit einer von dieser verhältnismäßig unabhängigen Ortskorrelation der Valenzelektronen. So lassen sich Stapelvariationen der Überstruktur bei Phasen mit Al-Unterstruktur in verschiedenen Einzelheiten besser verstehen. Ebenso folgt ein Argument für das Auftreten von A3-Strukturen bei Valenzelektronenkonzentrationen größer als 1,4, für ihre Einteilung in verschiedene Zweige und die Abhängigkeit des Achsenverhältnisses von der Valenzelektronenkonzentration. Schließlich erlaubt das vorgeschlagene Modell, das Auftreten der A2-Struktur und ihrer Varianten besser zu verstehen.

In früheren Untersuchungen über mögliche einfache Ortskorrelationen der Elektronen in Kristallstrukturen waren die Strukturen vornehmlich unter dem Gesichtspunkt einer Ortskorrelation der Valenzelektronen<sup>1a, b</sup> oder einer Ortskorrelation der Außen-  
elektronen<sup>1c, d, e, f</sup> (d. h. aller Elektronen außerhalb der äußersten aufgefüllten Edelgasschale) diskutiert worden. Für eine Anzahl von Strukturen ergaben sich dabei bemerkenswerte Vorschläge. Solche Einzelfunde sind nun nicht notwendig alle ganz aufeinander abgestimmt, sie werden sich vielmehr erst nach mehr oder weniger weitgehenden Änderungen einem Gesamtsystem einfügen. Der Aufbau eines Gesamtsystems ist aber entscheidend, weil nur das Gesamtsystem der Einzeldeutung Wahrscheinlichkeit verleihen kann dadurch, daß sich aus einem Vorschlag mit einer gewissen Zwangsläufigkeit Vorschläge, die geeignete<sup>1b, c</sup> Eigenschaften haben, für verwandte Strukturen ergeben. In dem vorliegenden Aufsatz soll für einige Kristallstrukturen eine Synthese früherer Vorschläge versucht werden durch die Annahme des Vorliegens zweier voneinander verhältnismäßig unabhängiger Ortskorrelationen, einer für die Valenzelektronen und einer anderen für die äußeren Rumpfelektronen. Man könnte meinen, daß durch die hiermit zusätzlich verfügbar werdenden Parameter jede Struktur „gedeutet“ werden könnte; demgegenüber ist zu vermerken, daß das Vorliegen zweier Ortskorrelationen physikalisch naheliegend erscheint. — Wie früher wird die Aufgabe angegriffen, eine günstige Ortskorrelation zu

finden, dagegen die Frage, ob es eine günstigere gibt, vertagt.

## Varianten des Cu-Zweigs der Al-Struktur

Um die Möglichkeit zweier Ortskorrelationen einzusehen, betrachte man den Cu-Zweig der A1-Struktur<sup>1d</sup>, dem eine B1-Korrelation der Außen-  
elektronen vom Raster  $a/4$  zugeordnet worden war<sup>1c</sup>. Sollen die Valenzelektronen des Cu für sich ein Elektronenplatzgitter bilden, so kommt dafür ähnlich wie bei den Alkalimetallen ein zur Kristallstruktur kongruentes A1-Gitter in Frage. Von den Alkalielementen her ist bekannt<sup>1c</sup>, daß bei lockerer Packung der Elektronen eine A2-Korrelation bevorzugt wird. Diese Neigung der Valenzelektronen, ein A2-Gitter zu bilden, wird in den  $L1_0$ -Phasen erkennbar. Es wird allerdings bei diesen Strukturen eine A2-Korrelation und damit A2-Struktur nicht erreicht, weil die Korrelation der Rumpfelektronen die A1-Struktur begünstigt. Die A2-Korrelation wird durch die tetragonale Verzerrung also nur angenähert. — Feinere Züge des Erscheinungsbildes sprechen für diese Annahme: Phasen wie  $Ni_2Ga(L1_0)$  enthalten mehr T-Atome als B-Atome, weil die Valenzelektronenzahl des B-Atoms größer ist als z. B. bei  $NiZn(L1_0)$ , es wird also die Valenzelektronenkonzentration 1 angestrebt. — Bei  $NiZn$  findet bei höheren Temperaturen eine Umwandlung in eine B2-Struktur statt, weil sich durch Anregung von Elektronen des Ni ins Valenzband die Valenzelektronenkonzentration über 1 erhebt, gegen 1,5 strebt und, wie unten gezeigt wird, die B2-Struktur begünstigt. — Bei den zu  $NiZn$  homologen  $L1_0$ -Strukturen beobachtet man, daß mit dem mittleren Atomgewicht das Achsverhältnis steigt (vgl. z. B.

<sup>1</sup> K. SCHUBERT, Z. Naturforsch. a, 5 a, 345 [1950], b) 8 a, 30 [1952], c) 11 a, 920 [1956], d) 11 a, 999 [1956], e) 12 a, 310 [1957], f) 13 a, 443 [1958].

<sup>2</sup> K. SCHUBERT, Z. Metallkde. 46, 43 [1955].



Anm.<sup>2</sup>, Bild 1); da bei den schweren Atomen das Gas der äußeren Rumpfelektronen besonders stark komprimiert ist, wird der zur A 1-Struktur treibende Einfluß der d-Elektronen größer. — Bei einigen L 1<sub>0</sub>-Strukturen, wie z. B. MnNi, treten Leerstellen in der d-Schale des Mn-Vertreters auf, die zu Ferromagnetismus führen können. — Der Zweig LiBi, MgIn (AgTi?) des L 1<sub>0</sub>-Typs hat nichts mit obigem messingartigen Zweig zu tun. Zwar bilden auch hier die Rumpfelektronen vermutlich eine B 1-Korrelation vom Raster  $a/4$ , aber die Valenzelektronenkonzentration ist erheblich höher. Nimmt man eine B 2-Korrelation vom Raster  $a/2$  an mit drei Schichten je c-Achse, so hat man 12 Plätze, die voll zu besetzen sind, und die ähnlich wie oben einen Grund für eine tetragonale Verzerrung geben. Von hier aus gelangt man über CuTi, AuMn, Au<sub>2</sub>Mn in einen besonderen Zweig des C 11 b-Typs.

Für Al<sub>3</sub>Ti und seine Verwandten war eine ähnliche Überlegung bereits früher<sup>2</sup> gegeben worden. Die Phase zeigt, daß für die tetragonale Abwandlung einer A 1-Struktur die L 1<sub>0</sub>-Atomlage nicht notwendig ist. (Der frühere Vorschlag ist vermutlich im Lichte der folgenden Ausführungen etwas zu ändern.)

Für die dem Al<sub>3</sub>Ti verwandten Strukturen der Art PdCu<sub>3</sub> (L 1<sub>2</sub>-Typ mit „Verwerfungen“<sup>3</sup> = L 1<sub>2</sub><sup>VW</sup>) läßt sich eine ähnliche Deutung angeben. Hier sind, wie die Erfahrung lehrt, die Abweichungen von der Valenzelektronenkonzentration 1 von Bedeutung. Die Valenzelektronenkorrelation zeigt i. a. kein Bestreben, in eine A 2-Korrelation umzuschlagen wie bei den L 1<sub>0</sub>-Phasen, weil sie offenbar keinen genügenden „Anhalt“ hat. Wenn man nun annimmt, daß je c-Translationsperiode der Überstruktur nur eine Elektronenplattenebene parallel der Basis eingeschoben wird, so lautet der Zusammenhang zwischen Verwerfungsdichte  $D$  und Valenzelektronenkonzentration  $V$ :

$$V = (4/D + 2)/(4/D) = 1 + D/2,$$

was nicht gut mit der Erfahrung übereinstimmt. Dagegen gibt  $V = 1 + D$  (zwei Ebenen eingeschoben) eine bessere Übereinstimmung, insbesondere mit dem Pd-Ast des Bildes 8 von<sup>3</sup>. Auch die einzige bekannte Ag-Legierung mit Verwerfungen paßt in der Steigung ihrer  $D(V)$ -Beziehung gut zu dieser Annahme; die Legierungen mit Au dagegen geben einen schwächeren Anstieg von  $D$  bei wachsendem  $V$ . Die Au-Legierungen verhalten sich mithin so, als ob der wirksame Valenzelektronenbeitrag des

Au mit steigender Valenzelektronenkonzentration nachließe, eine Vorstellung, die gut zu der früheren Annahme eines „überkonventionellen“ Valenzelektronenbeitrages des Au paßt<sup>4</sup>. Die Ebenenrichtung (001) wird zur Aufnahme zusätzlicher Elektronenplätze gewählt, weil der Elastizitätsmodul von Cu und ähnlichen Metallen in Richtung [001] minimal ist<sup>5</sup>, so daß eine Dehnung der Struktur in dieser Richtung mit geringster Energie möglich wird. Ferner dürfte der „Elastizitätsmodul“ der Ortskorrelation der Valenzelektronen ebenfalls in dieser Richtung minimal sein. Wäre für die Dehnung nur die A 1-Korrelation der Valenzelektronen maßgebend, so müßte für die Unterstruktur die Beziehung gelten:

$$(c/a)_{A1} = (1/D + 1)/(1/D) = 1 + D.$$

In Wirklichkeit wird diese Beziehung jedoch weit unterschritten, weil die B 1-Korrelation der Rumpfelektronen das Achsverhältnis 1 begünstigt und weil die A 1-Korrelation der Valenzelektronen wegen der Spins zum Achsverhältnis  $1/1/2$  neigt. Hierdurch wird verständlich, daß bei Valenzelektronenkonzentrationen kleiner als 0,9 eine verhältnismäßig größere Gitterverzerrung bemerkbar ist als bei Konzentrationen größer als 0,9; das Ag<sub>3</sub>Mg hat sogar das Achsverhältnis 1 noch bei einer Verwerfungsdichte von 0,25 (vgl. Anm.<sup>3</sup>, Bild 9). Es könnte merkwürdig erscheinen, daß die Valenzelektronenkorrelation bei positiven Verwerfungen im allgemeinen nicht gleich in eine B 2-Korrelation umschlägt, und so das Achsverhältnis kleiner als 1 wird; man kann diese Tatsache vielleicht so verstehen, daß fern von der Verwerfungsebene mehr eine A 1-Korrelation und nahe bei ihr mehr eine B 2-Korrelation herrscht. Bei der maximalen beobachteten Verwerfungsdichte 0,33 einer L 1<sub>2</sub>-Struktur ist nach obigem Ortskorrelationsvorschlag nahezu eine B 2-Ortskorrelation der Valenzelektronen erreicht. — Daß im Falle der obigen Nichtkommensurabilität der Ortskorrelation mit der Struktur eine Verwerfung energetisch begünstigt ist, kann man an Hand von Abb. 1 wahrscheinlich machen. Die in der Minderheit vorhandenen Atome haben im allgemeinen den gleichen Spin, in der Verwerfungszone jedoch nicht. Es liegt also nahe anzunehmen, daß die Verwerfungslage bei ungleichen Spins energetisch günstiger ist.

<sup>3</sup> K. SCHUBERT, B. KIEFER, M. WILKENS u. R. HAUFER, Z. Metallkde. **46**, 692 [1955].

<sup>4</sup> K. SCHUBERT, Naturwiss. **39**, 159 [1952].

<sup>5</sup> Vgl. z. B. E. SCHMID u. W. BOAS, Kristallplastizität, Springer-Verlag, Berlin 1935.

Der eben besprochene Einschiebungsmechanismus im Gitter der Valenzelektronen ist auch wirksam, wenn keine Überstruktur vorhanden ist; so kann man die Anomalien der partiellen Lösungsentropie von Cd in Ag-Cd (HERASYMENKO<sup>6</sup>) und von Zn in Cu-Zn (ARGENT u. WAKEMAN<sup>7</sup>) verhältnismäßig gut den ganzzahligen (und halbzahligen?) Verwerfungs-längen (vgl. Anm.<sup>3</sup>, Bild 8) zuordnen. Im Gegen-

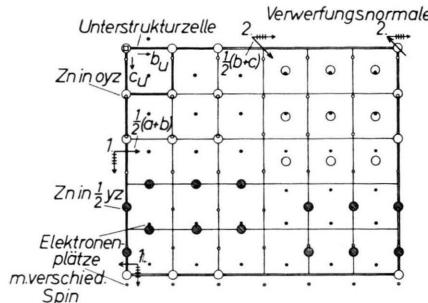


Abb. 1. Überstruktur von  $\text{Au}_4\text{Zn}$  ( $\text{L}1_2$  Vw Vw). Projektion der Überstrukturzelle längs der Unterstrukturachse  $a_U$  auf die  $b_U \times c_U$ -Ebene.  $a_U = a_U$ ,  $b_U = 6 b_U$ ,  $c_U = 5 c_U$ ,  $\downarrow$  mit Querstrichen = Normale der 1. (normalen) Verwerfung. Der Verwerfungsvektor  $\rightarrow$  translatiert die Überstruktur (elektronendichte) in dem durch  $\downarrow$  mit Querstrichen bezeichneten Halbraum. Analoges gilt für das 2. Verwerfungssystem. Die Au-Atome sind nicht gezeichnet.

satz zu der Annahme, daß es sich bei den Effekten um verschiedene Ordnungsgänge handelt, wird also vorgeschlagen, daß sich hier die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit dem Gitter der Rümpfe kund tut. Eine tetragonale Verzerrung wird bei diesen Legierungen nicht bemerkbar, weil offenbar der Wirkungsradius der Ortskorrelationen hier etwas kleiner ist, so daß verschiedenartig gerichtete lokale Spannungstensoren zu eng benachbart sind. Auch bei den Phasen mit Verwerfungsüberstruktur wurde eine Rückbildung des Achsverhältnisses beobachtet, wenn ein zweites Verwerfungssystem auftauchte (komplexe Überstruktur<sup>3</sup>). Die erste Aufklärung einer solchen Struktur,  $\text{Pd}_{1+}\text{Cu}_3$ , ist WATANABE, HIRABAYASHI und OGAWA zu verdanken<sup>8</sup>. Es konnte später gezeigt werden, daß auch  $\text{Au}_3\text{Zn} = \text{Au}_4\text{Zn}$  von diesem Typ ist<sup>9</sup> (Abb. 1). Das Auftreten einer solchen Struktur wird in der gegenwärtigen Überlegung besser verständlich. Wenn eine Struktur mehr (bzw. weniger) von der schweren vermutlich schärf-er korrelierten Komponente enthält, als der idealen

Zusammensetzung  $\text{A}_3\text{B}$  entspricht, z. B.  $\text{Pd}_{1+}\text{Cu}_3$  (und  $\text{Au}_3\text{Zn}_1$  bzw.  $\text{Cu}_3\text{Au}_{1-}(\text{Zn})$ ), so kann innerhalb einer Verwerfungsdomäne nicht überall der  $\text{L}1_2$ -Zusammenhang herrschen. Wird er irgendwo unterbrochen, so geht das in der Regel unter Wechsel des Spins vor sich, womit sich in kooperativer Weise ein „zweites“ Verwerfungssystem ausbilden kann. Durch diese Annahme wird erreicht, daß das Auftreten des zweiten Verwerfungssystems die Dichte des ersten nicht beeinflußt<sup>9</sup>; ferner bedingt die Zunahme des schweren Bestandteils (der schärfer korreliert angenommen wird) eine Erhöhung des Be-trages der zweiten Verwerfungs-dichte, wie es beobachtet wird<sup>9</sup> (Abb. 2). Es gibt, wie man sich an

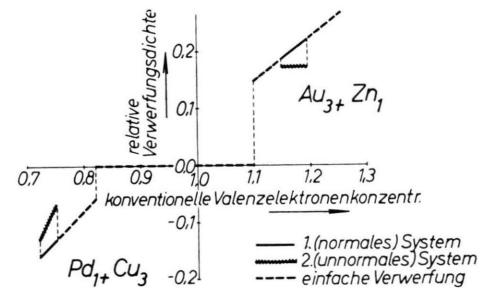


Abb. 2. Verwerfungs-dichte bei Strukturen mit 2 Verwerfungs-systemen.

Hand von Abb. 1 klar macht, zwei Möglichkeiten für den „zweiten“ Verwerfungsvektor,  $(a + c)/2$  oder  $(b + c)/2$ , beide Fälle, der normale und der unnormale, wurden beobachtet<sup>9</sup>. Zur Verminderung der Verzerrung kommt es vielleicht bei  $\text{Pd}_{1+}\text{Cu}_3$  dadurch, daß zusätzliche Pd-Atome bevorzugt in die Verwerfungsebene wandern und dort die Kontraktion rückgängig machen; bei  $\text{Au}_4\text{Zn}$  ist die Unterstrukturzelle orthorhombisch. Es bleibt unverständlich, warum die Dichte des unnormalen Verwerfungs-systems außerdem noch von der Valenzelektronen-konzentration, d. h. der Dichte der normalen Verwerfung, abhängt<sup>9</sup>; vielleicht ist hier bei größerer Verwerfungslänge viel Gelegenheit zur Anlagerung schwerer Atome, so daß die unnormale Verwerfungs-länge auch größer wird.

Die  $\text{L}1_0$ - und  $\text{L}1_2$ -Struktur mitsamt ihren Varianten sind nicht die einzigen Überstrukturen des A 1-Typs im Messinggebiet. Es ist bekannt, daß  $\text{PtCu}$  eine rhomboedrische<sup>10</sup> Struktur hat. Hier besteht

<sup>6</sup> P. HERASYMENKO, Acta Met. **4**, 1 [1956].

<sup>7</sup> B. B. ARGENT u. D. W. WAKEMAN, Trans. Faraday Soc. **54**, 799 [1958].

<sup>8</sup> D. WATANABE, H. HIRABAYASHI u. S. OGAWA, Acta Cryst. **8**, 510 [1955]; J. Phys. Soc., Japan **11**, 226 [1956].

<sup>9</sup> M. WILKENS u. K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **48**, 550 [1957].

<sup>10</sup> C. H. JOHANSSON u. J. O. LINDE, Ann. Phys., Lpz. **82**, 449 [1927].

zwar noch die B 1-Korrelation der d-Elektronen, aber die Valenzelektronenkonzentration ist nicht mehr gleich 1, sondern irgendwo zwischen 1/2 und 1. Wäre sie genau 1/2, so könnte sich eine A 2-Korrelation vom Raster  $a/1$  bezüglich der vieratomigen Unterstrukturzelle ausbilden, die keinen Grund zur Verzerrung gäbe. In Analogie zu Au, dem man den empirischen Valenzelektronenbeitrag 1,15 zuordnen kann, wird man jedoch erwarten, daß auch das Pt einen Elektronenbeitrag hat, der etwas über Null liegt. Zwischen der A 2-Korrelation vom Raster  $a$  und der Korrelation im L 1<sub>0</sub>-Typ gibt es jedoch noch weitere Möglichkeiten. Baut man mit dem Vektor  $a_1 + (a_2 + a_3)/2$  und seinen trigonal äquivalenten ein hexagonal dichtes ebenes Gitter auf, so kann man durch rhomboedrische Stapelung daraus eine A 2-Korrelation erzeugen. Im Idealfall würde diese  $\sqrt{3} \cdot 4 = 6,9_3$  Schichten je Identitätsperiode in Richtung [111]<sub>A1</sub> und  $\sqrt{3} \cdot 4/9 = 0,7_7$  Plätze je Atom aufweisen. Nimmt man nur 6 Schichten, so kommt man auf 0,6<sub>7</sub> Plätze und das Achsverhältnis wäre – wenn allein die Ortskorrelation der Valenzelektronen maßgebend wäre – statt  $\sqrt{3} \cdot 2 = 2,45$  nur 2,12. Das beobachtete Achsverhältnis der Unterstruktur ist 2,37<sub>9</sub>, wegen der Einflüsse der Rumpfelektronenkorrelation.

### Varianten des Messingzweigs der A3-Struktur

Man überzeugt sich leicht, daß bei der Verwerfungsdichte einer L 1<sub>2</sub>-Struktur von  $\sqrt{2} - 1 = 0,4$  die Ebenen (111)<sub>A1</sub> des Gitters und (111)<sub>A2</sub> der oben vorgeschlagenen Valenzelektronenkorrelation gegen die  $c$ -Achse die gleiche Neigung haben. Dreht man nun das Elektronenplatzgitter gegen das Kristallgitter um die  $c_{A1}$ -Achse mit 45°, so hat man an Kommensurabilität gewonnen, weil eine Elektronenplatzebene mit einer Kristallgitterebene zusammenfällt. Die Rasterung in dieser Ebene wäre allerdings mit  $a\sqrt{2}$  nicht rational. Man kann aber den irrationalen Wert  $\sqrt{2}$  durch den Bruch 4/3 ersetzen ohne grundlegende Veränderung der anderen Verhältnisse. Die Verwerfungsdichte ändert sich hierbei nach obigen Überlegungen nicht grundlegend, wohl aber kann die Stapelfolge in Richtung der  $c_{A3}$ -Achse beeinflußt werden. So kommen beispielsweise bei unverzerrt gedachter A 1-Unterstruktur und der Verwerfungsdichte 0,33 nach obiger Drehung um 45 Grad auf eine Atomschicht senkrecht zu [111]<sub>A1</sub> drei zur Atomschicht parallele Elektronen-

platzebenen. Da aber die korrelative Identitätsperiode in Richtung der [111]<sub>A1</sub>-Achse 6 Elektronenplatzebenen parallel (111)<sub>A1</sub> umfaßt, wäre es energetisch günstig, wenn auch die Struktur nur zwei Atomschichten je Identität aufwiese. Das läßt sich aber in der A 3-Struktur erreichen. Allerdings erfüllt die Ortskorrelation der Rumpfelektronen, wenn man an den Fall des Cu denkt, nicht die Periode  $c_{A3}$ . Es gäbe hier 8 Schichten parallel zur Basis je  $c_{A3}$ -Translation; man muß also annehmen, daß die Ortskorrelation der Valenzelektronen in diesem Falle entscheidet. – Mit dem Raster 4  $a/3$  in einer A 3-Struktur und 6 Schichten senkrecht zu  $c_{A3}$  erhält man 1,68 Plätze je Atom ( $\varepsilon_1$ -Korrelation). Ordnet man diese Ortskorrelation denjenigen A 3-Strukturen zu, die etwa bei der Valenzelektronenkonzentration 1,4...1,6 auftreten, so hat man ein Besetzungsverhältnis von etwa 0,8<sub>3</sub>...0,9.

Bei höheren Valenzelektronenkonzentrationen gibt es auch noch A 3  $\varepsilon$ -Phasen<sup>11</sup>. Hier müßte das Raster kleiner sein, wie es sich schon im unteridealen Achsverhältnis kund tut. Mit dem Vektor  $(-a_1 + 3a_2)/3$  (Betrag =  $|a| \sqrt{13}/3$ ) und seinen trigonal gleichwertigen kommt man bei A 2-Korrelation und 6 Schichten je  $c_{A3}$ -Achse zum Achsverhältnis  $c/a = 1,47$  und zu 2,08 Elektronenplätzen je Atom. Man kann diese Korrelation eine  $\varepsilon_2$ -Korrelation nennen. Es gibt Gründe für die Annahme, daß auch die Rumpfelektronen die Drehung des Elektronenplatzgitters relativ zur Struktur mitmachen<sup>1f</sup>.

Eine noch weitere Kontraktion des Rasters führt zu dem Basisvektor  $2(-a_1 + a_2)/3$ , der mit 6 Schichten einer A 2-Korrelation zum idealen Achsverhältnis 1,41 und zu 2,25 Plätzen je Atom führt. Man wird diese  $\varepsilon_3$ -Korrelation (oder die  $\varepsilon_2$ -Korrelation?) dem Be und Mg und den A 3  $\varphi$ -Phasen zuordnen und erhält das Besetzungsverhältnis 0,89. Es ist allerdings nicht verständlich, warum Mg ein nahezu ideales Achsverhältnis hat. Vielleicht bedingt die Rumpfelektronenkorrelation, daß der Widerstand gegen die Achsverhältniserniedrigung hier größer als bei Be ist. Auch könnten Bandeffekte im Spiele sein. Das stark unterideale Achsverhältnis führt zur Neigung zum Einbau von Elektronenplatzebenen parallel zur Basis. Die Stapelfolge wird dann wieder durch die Rumpfelektronen gegeben und man gelangt zu den A 1-Strukturen der Art Hg<sub>3</sub>Tl.

Bei Zn und Cd fällt die Wirkung der Rumpfelektronen noch schwerer ins Gewicht. Wie früher ge-

<sup>11</sup> W. BURKHARDT u. K. SCHUBERT, Z. Metallkde., im Druck.

Unterstruktur	Stapelfolge	Schichtencharakter	<i>h</i> -Anteil	Valenzelektronenkonzentration
DS 3 = A1	ABC	<i>kkk</i>	0	1 ... 1,2
DS 4 = $DO_{24}$	ABAC	<i>khkh</i>	1/2	1,2 ... 1,25
DS 6	ABABAC	<i>khkhkh</i>	2/3	1,28 ... 1,30
DS 9	ABABCBCAC	<i>khkhkhkh</i>	2/3	1,32 ... 1,40
DS 8	ABABACAC	<i>khkhkhkh</i>	3/4	1,47
DS 2 = A3	AB	<i>hh</i>	1	1,48 ... 2,0

Tab. 1. Stapelvariation der Unterstruktur bei einigen Phasen des Legierungssystems Au—Cd—In.

zeigt wurde, gibt es hier 9 Schichten der B 1-Korrelation der Rumpfelektronen, d. h. eine Begünstigung der A 3-Stapelfolge. Das große Achsverhältnis führt zu einer ganz anderen Ortskorrelation der Valenzelektronen als bei den A 3  $\epsilon$ -Strukturen. Man kann z. B. mit dem Vektor  $(a_1 - a_2)/2$  und seinen trigonal äquivalenten ein Netz aufbauen, das in A 1-Stapelung mit 3 Schichten ein Achsverhältnis  $c/a = 2,12$  und 4 Elektronenplätze je Zelle liefert. Die Morphotropie Cd...Hg wird durch die etwas „überkonventionelle“ Elektronenzahl von Hg verständlich. Eine Rumpfelektronenkorrelation in Hg wurde früher vorgeschlagen. Man könnte meinen, daß 11 Elektronenplatzschichten (parallel zur Basis) je  $c$ -Translation nicht für A 1-Stapelung sprächen. Das ist jedoch wegen der besonderen Korrelation in der Basis der Fall. Baut man aus  $2(a_1 - a_2)/3$  und seinen trigonal äquivalenten Vektoren ein Netz auf, das man zum A 2-Typ stapelt, so käme man mit 9 Schichten zum Achsverhältnis 2,12 und zu 2,25 Plätzen je Atom ( $\epsilon_3$ -Korrelation). Die A 1-Stapelung erfolgt hier zu Gunsten der Rumpfelektronenkorrelation. Die Rumpfelektronenkorrelation fällt stärker ins Gewicht als bei den A 3  $\epsilon$ -Phasen, weil alle Atome einander gleich sind.

Zwischen A 1 und A 3 treten bei Au-reichen Legierungen (konventionelle Valenzelektronenkonzentration 1,22 ... 1,38) A 3  $\delta$ -Phasen mit einem Achsverhältnis größer als 1,63 auf. Nimmt man das oben erwähnte Raster von  $a\sqrt{2}$  an, so gelangt man mit 6 Elektronenplatzebenen und idealer A 2-Korrelation zum Achsverhältnis 1,73. Dieses Achsverhältnis wird bei messingartigen Legierungen nicht erreicht, aber man darf den merklich überidealen A 3  $\delta$ -Phasen wohl eine ähnliche Ortskorrelation der Valenzelektronen zuordnen. Die Korrelation hat 1,5 Elektronenplätze je Atom, führt also zu einem Besetzungsverhältnis der Valenzelektronen von 0,87.

Auf der elektronenarmen Seite von A 3  $\delta$ -Phasen trifft man gelegentlich  $DO_{24}$ -Phasen, z. B. in den

Systemen Au—In<sup>12</sup> und Au—Sn<sup>13</sup>. Außer den  $DO_{24}$ -Phasen, die man auch mit DS 4 bezeichnen kann (dichteste Kugelpackung der Schichtenzahl 4), wurden noch DS 6-, DS 9- und DS 8-Phasen gefunden<sup>12</sup>. Das Achsverhältnis je 2 Atomschichten der  $DO_{23}$ -Phasen ist kleiner als das der A 3  $\delta$ -Phasen<sup>12</sup>. Man wird daher annehmen, daß hier nicht 6 Elektronenplatzebenen (parallel zur Basis) je  $c_{A3}$ -Translation auftreten, sondern weniger. Damit ist die gute Kommensurabilität der A 3-Phasen in  $c_{A3}$ -Richtung verloren, oder wenigstens verschlechtert. Nicht verschlechtert ist die Kommensurabilität der Rumpfelektronen, aber diese haben vermutlich hier nur geringeren Einfluß auf die Stapelfolge. Da die Stapelfolge der A 1-Struktur unempfindlich blieb bei der großen Änderung des Valenzelektronenrasters, die zur Stapelvariation der L<sub>1,2</sub>-Überstruktur und der Verzerrung führte, muß man annehmen, daß jede Stapelfolge der Unterstruktur eine gewisse Variation der Valenzelektronenkorrelation verträgt. Es wird also auch innerhalb der Struktur Schichtpakete (parallel zur Basis) geben, in denen eine A 3-Stapelfolge energetisch noch günstig ist, während in den Nachbarschichten eine A 1-Stapelfolge günstiger ist. Es liegt daher nahe, die Stapelung dadurch zu beschreiben, daß man für jede Schicht angibt, ob sie bezüglich der beiden unter ihr liegenden „kubisch“ oder „hexagonal“ gestapelt ist. Man kommt in dieser Weise zu Tab. 1<sup>14</sup>, die zeigt, daß mit zunehmender Valenzelektronenkonzentration der Anteil der „hexagonalen“ (besser A 3-) Stapelungen zunimmt. Aus Tab. 1 zieht man noch folgende Schlüsse: Der niedrigste *h*-Anteil außerhalb A 1 ist 1/2, die A 1-Struktur ist also wenig zu *h*-Stapelfehlern geneigt; dies ist verständlich, weil die Rumpfelektronenkorrelation stets A 1 begünstigt. — Es kommen keine *k*-Itera-

<sup>12</sup> J. WEGST u. K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **49**, 533 [1958].

<sup>13</sup> K. SCHUBERT, H. BREIMER u. R. GOHLE, Z. Metallkde. **50**, 146 [1959].

<sup>14</sup> J. WEGST, Dissertation, Stuttgart 1958.

tionen vor; das ist zu erwarten, wenn die allgemeine Tendenz nach einer A 3-Struktur vorliegt. Macht man sich z. B. die Vorstellung, daß in den A 3-Paketen der Schichtabstand der Elektronenplatzebenen parallel zur Basis etwas verkleinert wird, um das Raster  $c_{A3}/6$  zu erreichen, und dafür in den A 1-„Paketen“ der Schichtabstand etwas vergrößert wird, so ist es energetisch vorteilhaft,  $k$ -Iterationen zu vermeiden. Im A 3-Fall kämen auf 4 Atomenschichten (parallel zur Basis) 12 Elektronenplatzebenen (parallel zur Basis). Nimmt man an, daß nur 11 zur Verfügung stehen, so kann man ansetzen  $2,5 + 3 + 2,5 + 3 = 11$ . Setzt man analog für die anderen Phasen  $k = 2,5 +$  und  $h = 3 +$ , so gelangt man zu einer monoton ansteigenden, im allgemeinen ganzen Zahl von Schichten (parallel zur Basis) je  $c$ -Translation in der Strukturreihe von Tab. 1.

Der schrittweisen Zusammenziehung des Elektronenplatzgitters in den eben betrachteten Phasen entspricht ein Anstieg der Verwerfungsdichte, der in der Tat gefunden wird (s. Anm. <sup>12</sup>, Bild 8). Bei Au-Legierungen ist die Verwerfungsdichte 1/2 bereits bei der Valenzelektronenkonzentration 1,5 erreicht, welche der Mitte der  $\varepsilon_1$ -Korrelation entspricht. Da aber Au möglicherweise einen überkonventionellen Elektronenbeitrag hat, ist zu vermuten, daß die  $DO_{19}Vw1/2$ -Phasen der Messinglegierungen <sup>11</sup> dadurch gekennzeichnet sind, daß das Valenzelektronengitter sich in  $\varepsilon_3$ -Lage befindet. Diese Lage dürfte besonders stabil sein, so daß ähnlich wie bei L 1<sub>2</sub>-Phasen Elektronenplatzebenen herausgelassen bzw. eingeschoben werden könnten. Unter dieser Annahme käme gerade die beobachtete Folge von A 3  $\alpha$ - und A 3  $\lambda$ -Phasen <sup>11</sup> heraus. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß eine A 2-Korrelation der Valenzelektronen auch naheliegt bei  $AuZn_3$  (Raster  $a/3$ ) und bei Pb (Raster  $a/2$ ).

### Varianten des Messingzweigs der A2-Struktur

Ein Ortskorrelationsvorschlag sollte davon ausgehen, daß den Legierungskomponenten Teilkorrelationen innewohnen, die sich bei Verbindungsbildung zu einer Gesamtkorrelation zurechtrücken. Es liegt daher nahe, daß auch in den messingartigen A 2-Phasen (kurz A 2  $\beta$  genannt) eine B 1-Korrelation der d-Elektronen besteht. Um zu einem Raster zu gelangen, beachten wir, daß bei Cu auf 10 d-Elektronen 16 Plätze der B 1-Korrelation vom Raster  $a/4$  kommen, d. h. daß das Besetzungsverhältnis für

die d-Elektronen 0,625 ist. Man hat ferner zu berücksichtigen, daß die „Raumerfüllungsquotienten“ der A 1- bzw. A 2-Struktur 0,74 bzw. 0,68 sind, so daß als Besetzungsverhältnis in der A 2-Struktur  $0,625 \cdot 0,68/0,74 = 0,57$ , zu erwarten ist. Mit 20 d-Elektronen gibt das  $\approx 35$  Plätze und ein Raster von  $\approx a/3,33$ , das also unganzzahlig ist. Die Valenzelektronen sind nach HUME-ROTHERRYS Regel mit 3 Elektronen je Zelle vertreten, was für eine A 1-Korrelation mit dem Besetzungsverhältnis 0,75 spricht (da dieses Besetzungsverhältnis für Valenzelektronen sehr niedrig ist, könnte auch die für D 5<sub>13</sub> unten zu gebende Korrelation diskutabel sein). Bei drei Elektronen je Zelle ist bekanntlich für die kinetische Energie der Elektronen eine günstige Situation gegeben. Die Durchsicht des Erfahrungsmaterials zeigt jedoch, daß eine Reihe von A 2-Phasen im Messinggebiet mit höheren Valenzelektronenkonzentrationen vorkommen, z. B.  $MgHg(B2)$ ,  $Cu_3Sb(h)$  (A 2),  $Cu_3Sn(h)$  (A 2); in diesen Phasen ist also die A 1-Ortskorrelation der Valenzelektronen vollständiger besetzt als bei der Valenzelektronenkonzentration 1,5. Das unganzzahlige Rumpfraster und die niedrig besetzte A 1-Korrelation der Valenzelektronen der A 2  $\beta$ -Phasen sind offenbar Gründe dafür, daß sich diese hochsymmetrische Kristallstruktur bei tieferen Temperaturen häufig in niedriger symmetrische Gitter verwandelt.

Eines der bekanntesten ist die Struktur des  $\beta$ -Mn, in der außer Mn die Phasen  $CoZn$ ,  $Ag_3Al$ ,  $Au_4Al$ ,  $Cu_5Si$  und  $Ni_{15}Cu_{65}Ge_{20}$  kristallisieren. Als Vorschlag für die Ortskorrelation der Valenzelektronen war früher <sup>1b</sup> eine gut passende A 1-Korrelation angegeben worden. Für die Rumpfelektronen gilt eine B 1-Korrelation vom Raster  $\approx a/7$ . Diese Struktur hat eine Verwandtschaft mit der Struktur von  $CuMg_2$ . Man erhält die  $Cu_2Mg$ -Struktur wie folgt: aus acht A 2-Zellen von Mg-Atomen bauet man eine kubische Überzelle auf, entferne aus ihr  $4 \cdot 2$  Mg-Atome, so daß eine A 4-Struktur übrig bleibt, und ersetze die entfernten Atome durch  $4 \cdot 4$  Cu-Atome („Zweifachersetzung“ <sup>1d</sup>), die man in geeigneter Weise anordnet. – Die  $\beta$ -Mn-Struktur erhält man in ähnlicher Weise: Aus acht A 2-Zellen von Al-Atomen bauet man eine kubische Überzelle auf, entferne aus ihr  $4 \cdot 2$  Al-Atome, so daß eine A 4-Struktur übrig bleibt und ersetze die entfernten Atome durch  $4 \cdot 3$  Ag-Atome, die man in geeigneter Weise anordnet und die auch kleine Verschiebungen der Al-Atome bedingen. Durch diesen „Verdichtungs-

mechanismus“ wird eine nahezu vollständig besetzte A 1-Korrelation der Valenzelektronen erzielt. Die  $\alpha$ -Mn-Struktur baut sich auf einem ganz ähnlichen Prinzip auf.

Eine weitere Tieftemperaturstruktur, in die eine A 2(B 2)-Struktur übergehen kann, ist das Gitter des AuCd(B 19), dem auch MgCd isotyp ist. Mit der durch die B 2-Modifikation nahegelegten Rasterlänge von 0,95 erhält man für AuCd  $a/3 = 1,05$ ,  $b/5 = 0,95$ ,  $c/5 = 0,97$  und 18,7 Plätze je Atom in guter Übereinstimmung mit der Hochtemperaturmodifikation. In dieser Zelle sollten mindestens 8 Plätze für Valenzelektronen sein. Das ist möglich in einer A 1-Korrelation, die in der  $b \times c$ -Ebene die Masche  $b/2$ ,  $c/2$  hat; die damit folgende A 1-Korrelation ist leicht tetragonal verkürzt, was der Tatsache entspricht, daß das Rumpfraster in Richtung der kürzesten Achse ein wenig gedehnt ist. Dieser Ortskorrelationsvorschlag ist verwandt mit einem früher gegebenen<sup>15</sup>. Man könnte meinen, daß die Rasteränderung auch durch eine tetragonale Verzerrung der B 2-Struktur zu erhalten wäre. Demgegenüber scheint die Orthorhombizität durch eine besondere Anpassung der Atomlage an die Ortskorrelation verursacht zu sein.

Die Struktur von AgZn(r)<sup>16</sup>, der auch das  $\text{Ag}_3\text{Ga}$  isotyp ist, hat eine ähnliche Atomlage wie A 2, aber eine hexagonale Verzerrung und Überstruktur, die gegeben ist durch  $a_{\text{C}} = \sqrt{6} a_{\text{A}2}$ ,  $c_{\text{C}} = \sqrt{3} a_{\text{A}2}/2$ , so daß  $a_{\text{C}1} - a_{\text{C}2} = 3(a_1 - a_2)_{\text{A}2}$ . Damit ist die Kommensurabilität der Rumpfelektronenkorrelation in der Basis gegenüber B 2 verbessert. In Richtung der  $c$ -Achse wird die Kommensurabilität nicht verbessert. Nun baut das Valenzelektronenraster der A 2 $\beta$ -Struktur bezüglich der Überstruktur auf  $(a_{\text{C}1} - a_{\text{C}2})/6$  auf mit 1,5 Schichten je  $c_{\text{C}}$ -Achse. Eine Vergrößerung der Basismasche wird erhalten durch das Basisraster  $a_{\text{C}}/3$ . Dann würden 1,5 Schichten bei A 1-Korrelation ein Achsverhältnis  $(c/a)_{\text{C}} = 0,41$  ergeben und ein Besetzungsverhältnis 1. – Mit dieser Überlegung wird also die Umwandlung gedeutet durch eine bessere Anpassung der Ortskorrelationsgitter an das Kristallgitter. Die Aufgabe durch Untersuchung der endlich

vielen anderen Möglichkeiten zu zeigen, daß die von der Natur gewählte Möglichkeit energetisch bevorzugt ist, muß auf später verschoben werden.

Wir wenden uns nun den *Leerstellenvarianten* der A 2-Struktur zu. Aus den Strukturbestimmungen von BRADLEY und seinen Mitarbeitern ist bekannt, daß sich der  $\gamma$ -Messing-Typ (D 8<sub>1/3</sub>)<sup>17</sup> in erster Linie durch Leerstellen von der A 2-Struktur unterscheidet<sup>18, 19</sup>. BRADLEY fand später auch die Leerstellenbildung in homogener B 2-Phase bei NiAl<sup>20</sup>. – Während für NiAl sicher das Atomradienargument bedeutungsvoll ist, wonach der Einbau des großen Al an Stelle von Ni energetisch kostspieliger als die Leerstellenbildung ist, oder wenigstens einen vergleichbaren Energieaufwand darstellt, erscheint bei CuZn<sub>2</sub>(D 8<sub>1/3</sub>) diese Erklärung wenig befriedigend, weil auf die D 8<sub>1/3</sub>-Phase die Phase CuZn<sub>4</sub>(A 3) folgt, in der Cu leicht durch Zn substituiert wird. Daß ein weiteres für die Leerstellenbildung sprechendes Argument aus dem Bandmodell der Elektronentheorie folgt, wurde zuerst von KONOBEJEWSKI<sup>21</sup> erkannt, danach ändert sich die Struktur bei zunehmender Valenzelektronenkonzentration derart, daß der Kontakt der FERMI-Kugel mit den BRILLOUIN-Ebenen {011} erhalten bleibt. Die Leerstellenbildung betrifft nicht nur die Morphotropie A 2...D 8<sub>1/3</sub>, sondern hat eine weitergehende Gültigkeit<sup>22</sup>; beispielsweise lassen sich die Typen D 5<sub>13</sub>(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>), C 1(PtAl<sub>2</sub>), A 4(Si) u. a. als Leerstellenvarianten von A 2 verstehen. Man kann diese Typenfamilie mit A 2 L bezeichnen.

Aus der früher gegebenen Zusammenstellung<sup>23</sup> entnimmt man, daß die mittlere Zahl der Valenzelektronen je A 2-Unterstrukturzelle von 3 bei der Valenzelektronenkonzentration 1,5 auf 4 bei höheren Valenzelektronenkonzentration zunimmt. Man kann dies deuten durch die Annahme einer zunehmenden Ausbauchung des FERMI-Körpers, bis schließlich die „Unterstrukturzone“ {011} vollständig besetzt ist. Nun hat sich aber gezeigt, daß die Gitterkonstanteneffekte bei der Überragung des FERMI-Körpers über eine BRILLOUIN-Ebene verhältnismäßig gering sind<sup>24</sup>. Es liegt daher die Vermutung nahe,

<sup>15</sup> K. SCHUBERT, U. RÖSLER, W. MAHLER, E. DÖRRE u. W. SCHÜTT, Z. Metallkde. **45**, 643 [1954].

<sup>16</sup> J. G. EDMUND u. M. M. QURASHI, Acta Cryst. **4**, 417 [1951].

<sup>17</sup> Die Typen D8<sub>1</sub>, D8<sub>2</sub>, D8<sub>3</sub> werden zusammengezogen zu D8<sub>1/3</sub> nach F. LAVES in C. J. SMITHILLS, Metals Reference Book, London—New York 1949.

<sup>18</sup> A. J. BRADLEY u. I. THEWLIS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **112**, 678 [1926].

<sup>19</sup> A. J. BRADLEY, Phil. Mag. **6**, 878 [1928].

<sup>20</sup> A. J. BRADLEY u. A. TAYLOR, Proc. Roy. Soc., Lond. A **159**, 56 [1937].

<sup>21</sup> S. KONOBEJEWSKI, J. Inst. Met. **63**, 161 [1938].

<sup>22</sup> K. SCHUBERT, Z. Metallkde. a) **38**, 349 [1947], b) **39**, 88 [1948].

<sup>23</sup> Vgl. Anm. 22b, Bild 1 und 2.

<sup>24</sup> K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **43**, 1 [1952].

daß auch die Ortskorrelation des Valenzelektronengases zur Einhaltung der Leerstellenbeziehung beiträgt. — Wegen des Rumpfelektronenrasters von  $a/3,33$  für die Unterstruktur wird eine Leerstellenverteilung, die die Unterstrukturkante verdreifacht, energetisch günstig sein. Das ist aber gerade bei den  $D_{8/3}$ -Strukturen der Fall. Der obige Vorschlag für die Rumpfelektronenkorrelation erlaubt also besser zu verstehen, warum  $\gamma$ -Messing-Strukturen nur mit der Kante  $3 a_{A2}$  und nicht auch solche mit  $2 a_{A2}$  oder  $4 a_{12}$  vorkommen. Auf die Verzerrungsvarianten der  $D_{8/3}$ -Struktur können wir hier nicht eingehen, da sie ihrer Untersuchung noch harren. In einigen Legierungssystemen treten an Stelle von  $D_{8/3}$ -Phasen  $D_{5/3}$ -Strukturen auf:  $Ni_2Al_3$ ,  $Ni_2Ga_3$ ,  $Ni_2In_3$ ,  $Pd_2Al_3$ ,  $Pd_2In_3$ ,  $Pt_2Ga_3$ ,  $Pt_2In_3$  und  $Ag_3In_2(h)$ , die an die Valenzelektronenkonzentration 1,8 gebunden sind. Im Gegensatz zu den  $D_{8/3}$ -Phasen, die eine klare Tendenz zeigen, mehr als 3 Valenzelektronen in der A 2-Unterstrukturzelle zu besitzen, wird hier die Zahl 3 genau eingehalten. Dieses Sonderverhalten legt die Vermutung nahe, daß wir es hier wieder mit einem gegen die Struktur verdrehten Elektronenplatzgitter zu tun haben. Eine Analogie zu  $AgZn$  kommt nicht in Frage, weil dort das Achsverhältnis überideal ist, hier aber vorwiegend unterideal. Nun fällt auf, daß alle  $D_{5/3}$ -Phasen ein Anion mit 3 Valenzelektronen haben. Das läßt unabhängig von der Rumpfelektronenkorrelation folgende Korrelation der Valenzelektronen energetisch günstig erscheinen: Mit  $(a_1 - a_2)/2$  und seinen hexagonal äquivalenten Vektoren wird eine hexagonal primitive ebene Korrelation aufgebaut, die  $4/3$  Elektronen je Basismasche der  $D_{5/3}$ -Struktur besitzt und die für dreiwertige Anionen besonders günstig ist. Um 9 Elektronen je Zelle zu erhalten, benötigt man 6,75 Schichten. Stapelt man diese in B 2-Korrelation, so gelangt man zum Achsverhältnis  $c/a = 1,19$ . Bei Vollbesetzung dieser Korrelation gibt es zwar eine schlechte Kommensurabilität in  $c$ -Richtung, aber wie beobachtet ein verkleinertes Achsverhältnis. Eine bessere Kommensurabilität folgt mit 7 Schichten je  $c$ -Achse und dem idealen Achsverhältnis 1,24. Dieser Fall liegt möglicherweise bei  $Ag_3In_2$  vor.

Als weitere Leerstellenvariante der A 2- (bzw. B 2-) Struktur ist der C 1-Typ zu nennen. Die Be-

<sup>25</sup> Vgl. z. B. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte Bd. 1, Teil 4, Berlin 1955.

<sup>26</sup> K. SCHUBERT, Z. Krist. **108**, 276 [1956].

trachtung der Substanztabelle<sup>25</sup> zeigt, daß es mes-singähnliche Phasen von diesem Typ gibt<sup>26</sup>. Die Struktur ist aber in binären Systemen nicht so eng mit B 2 verbunden, wie es  $D_{8/3}$  z. B. war, ferner fällt auf, daß die Atomzusammensetzung des C 1-Typs nicht mehr so variabel ist, wie die des  $D_{8/3}$ -Typs: der C 1-Typ ist gebunden an die Zusammensetzung  $AB_2$ . Es wird also notwendig, von neuem die Frage nach dem Rasterquotienten der Rumpfelektronen zu stellen. Dabei ist eine bemerkenswerte Erscheinung zu berücksichtigen, die etwa zwischen den Außenelektronenkonzentrationen 10 und 12 vor sich geht: Die Rasterkonstante geht von fallender Tendenz zu einem Anstieg bei wachsender Außenelektronenkonzentration über<sup>1c</sup>. Man wird dies so zu verstehen haben, daß das Valenzelektronengas einen mit der Gruppennummer zunehmenden Druck auf die Kristallwände ausübt, d. h. einen Zug auf die Rumpfelektronenkonzentration. Bei den niedrigen Valenzelektronenkonzentrationen vergrößert sich dadurch das Raster der Rumpfelektronenkorrelation, während bei höheren Valenzelektronenkonzentrationen die Struktur dadurch aufgelockert wird<sup>27</sup>. Diese Annahme, die auch in der Kurve der Atomvolumina der Elemente in Funktion der Gruppennummer im periodischen System ihren Ausdruck findet<sup>28</sup>, ist ein weiteres Anzeichen dafür, daß die Valenzelektronen und Rumpfelektronen ihre eigenen Korrelationen bilden und daß zwischen beiden Korrelationen eine gewisse Unabhängigkeit besteht. Unter Annahme dieser Anomalie der Rasterkonstanten erhalten wir für die C 1-Strukturen Rasterquotienten, die etwas größer als 6 sind. Mit dem Rasterquotienten 6 ergibt sich ein Besetzungsverhältnis für die d-Elektronen von  $4 \cdot 30/6^3 = 0,55$ , das allerdings hoch erscheint, wenn man das Besetzungsverhältnis 0,62 von B 2 mit dem Faktor 0,75 multipliziert, der die Leerstellen von C 1 im Vergleich mit B 2 mißt. Für alle Außenelektronen wird das Besetzungsverhältnis noch höher, z. B. für  $PtSn_2$ :  $4 \cdot 38/6^3 = 0,70$ . Der Rasterquotient 6 für C 1 stimmt mit einem früher<sup>26</sup> diskutierten Wert überein, und wir wollen hier annehmen, daß der Rasterquotient in der Nähe von 6 liegt. — Die Verbindung  $CaF_2(C 1)$  gehört zu einem anderen Zweig des C 1-Typs. Nimmt man für  $CaF_2$  Durchdringungskorrelation an, d. h. die Abzählung  $Ca^{10}F_2^7$ , so gelangt man zu 24 Elektronen je Mole-

<sup>27</sup> K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **41**, 417 [1950].

<sup>28</sup> Vgl. z. B. D'Ans-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943.

kül ebenso wie bei den C 1-Phasen der Art  $\text{Na}_2\text{O}^6$ ; das zeigt, daß die C 1-Gitter vom  $\text{CaF}_2$ -Zweig und vom  $\text{Na}_2\text{O}$ -Zweig enger miteinander verwandt sind als mit messingartigen C 1-Strukturen. Eine große Zahl messingartiger ternärer C 1-Phasen wurden von NOWOTNY<sup>29</sup> gefunden. Die Häufigkeit des Auftretens der C 1-Struktur entspricht der Häufigkeit des Auftretens der B 2-Struktur. — Noch mehr Leerstellen als C 1 zeigt Ge(A 4), für das eine vollbesetzte A 1-Korrelation der Valenzelektronen<sup>1c</sup> anzunehmen ist. Die Verbindungen der Art  $\text{GaAs(B}3)$  („GRIMM-SOMMERFELD-Phasen“) gehören hierher ebenso wie die  $\text{NaTl(B}32)$ -Phasen.

### Schlußbemerkung

Die obigen Darlegungen zeigen, daß das im Vergleich zu dem Gesamtgebiet der binären Legierungen kleine Gebiet der messingartigen Legierungen eine bemerkenswerte Vielgestalt aufweist, und daß diese Vielgestalt an Hand einer Diskussion der energetisch günstigen Ortskorrelation der Elektronen besser verständlich ist. Es ist wichtig, weitere Ge-

biete der Kristallstrukturkenntnis in obiger Weise durchzuarbeiten und die Eigenschaften der Ortskorrelationen auf induktivem Wege zu erfassen. Ein wichtiges Hilfsmittel dabei sind die bereits diskutierten und als wahrscheinlich angenommenen Ortskorrelationsvorschläge. Sie lassen sich andeuten durch ein System von mittleren Elektronenabständen in Elementen oder Verbindungen. Ein solches System leistet bei der Untersuchung der Ortskorrelation im Elektronengas etwas Ähnliches, wie das System der Atomradien beim Aufbau der Kristallstrukturkenntnis leistete. In Abb. 3 sind zusätzlich zu Daten aus früheren Ortskorrelationsvorschlägen<sup>1c</sup> die aus der vorliegenden Arbeit folgenden Daten sowie einige noch nicht veröffentlichte Werte eingetragen. Einige Daten aus dem früheren Abstandssystem sind fortgelassen worden, weil sie noch nicht zu brauchbaren neuen Vorschlägen geführt haben. Man erkennt, wie sich die neuen Vorschläge (Be, Mg, Cu, Zn usw.) glatt in die Aussagen früherer Vorschläge einpassen. Darüber hinaus extrapolieren sich die Abstände der B 1-Korrelation der s, p-Rumpfelektronen (z. B. bei Ca, Ti, Cr) glatt in die Abstände der d-Elektronen der Elemente Fe bis Ge. Man wird also annehmen, daß die B 1-Korrelation der s, p-Elektronen und die B 1-Korrelation der d-Elektronen zusammen genommen etwa eine B 2-Korrelation der s, p, d-Elektronen ergibt. — Diese Arbeit ist ein Versuch, eine Idee auszuführen, die HUME-ROTHERY vor 33 Jahren aus sprach: „*It is therefore suggested that the  $\beta$ -phases of alloys of copper, silver, and gold (with B metals) are interpenetrating space lattices of atoms and electrons for which the fundamental ratio is 3 electrons to 2 atoms with a certain amount of variation on either side.*“

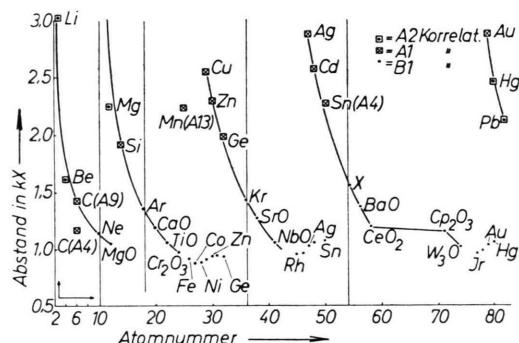


Abb. 3. Mittlere Abstände der Elektronen bei einigen Elementen auf Grund von Ortskorrelationsvorschlägen für Elemente und für einige Oxyde.

<sup>29</sup> H. NOWOTNY, Z. Metallkde. 33, 391 [1941]; 34, 236 [1942].