

Die Bindung in Kristallen mit „Normal-Valenz“, unter besonderer Berücksichtigung der ZnS- und Wurtzit-Phasen

Von O. G. FOLBERTH

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen
(Z. Naturforsch. 15 a, 425—431 [1960]; eingegangen am 7. April 1960)

Nach älteren Ansichten ist die Bindung in Kristallen mit ZnS-Struktur vorwiegend kovalent^{1—4}. In den letzten Jahren ist jedoch wiederholt darauf hingewiesen worden, daß diese Anschauungen insoweit zu modifizieren sind, als offenbar der ionogene Bindungsanteil in den Verbindungen doch weit größer ist als man bisher annahm^{5—8}.

Dabei ist nicht zu verkennen, daß die ursprüngliche Konzeption gewisse — zunächst sehr bestechende — Argumente für sich hatte. Sie ist zudem durch historische Überlieferung tief eingewurzelt und hat in fast allen einschlägigen Monographien Eingang gefunden. Es erscheint daher nicht zulässig, sich leichtfertig über diese Anschauungen hinwegzusetzen, sondern es muß versucht werden, die seinerzeit angeführten Argumente zu entkräften. Diesem Unterfangen ist die vorliegende Arbeit gewidmet.

Einer der größten Erfolge der Quantenmechanik in den 20-er und 30-er Jahren dieses Jahrhunderts war die physikalische Deutung der bis dahin schlecht erklärbaren kovalenten Bindung zwischen gleichen bzw. ähnlichen Atomen (also der „Valenzstrich“ der Chemiker). Insbesondere die Durchrechnung z. B. des Wasserstoffmoleküls, des Benzolringes und des Diamantgitters waren von so überzeugender Art, daß der kovalenten Bindung in den folgenden Jahrzehnten eine erhöhte Bedeutung zugemessen wurde. Es ist somit an sich nicht verwunderlich, daß ihr Anteil z. Tl. überschätzt wurde.

Ausgehend vom tetraedrisch aufgebauten Diamantgitter, in dem diejenigen Elemente kristallisieren, die jeweils vier Valenzelektronen pro Atom besitzen, konnte gezeigt werden, daß für das Auftreten von Verbindungen mit einem analogen Aufbau (also mit ZnS- bzw. Wurtzit-Gitter) im Mittel ebenfalls vier Valenzelektronen pro Gitterbaustein notwendig sind (GRIMM—SOMMERFELDSche Regel^{9, 10}). Das Zustandekommen der Bindung in diesen Phasen stellte man sich dabei so vor, daß durch Elektronenaustausch alle Gitterbausteine gleichmäßig vier Valenzelektronen erhalten und dann in entsprechender Weise wie die Elemente der vierten Gruppe des Periodischen

Systems kovalente Bindungen eingehen. Dabei sind aber (im Gegensatz zum Diamantgitter) die Gitterbausteine nicht mehr elektrisch neutral, sondern mit „formalen Ladungen“ behaftet² (also z. B. Zn⁺⁺ und S⁺⁺ im ZnS). Diese formalen Ladungen sind im Vorzeichen verschieden von den Ladungen der Ionen, in denen die betreffenden Elemente in polaren Kristallen oder Molekülen auftreten*. Daher wurde dieser Ladungs- und Bindungszustand als „wesensverschieden“ vom normalen Ionenzustand betrachtet und es wurde betont zwischen „polarer“ und „nicht polarer“ (speziell „tetraedrischer“) Bindung unterschieden¹². Für isoelektronische Reihen (z. B. SiC, AlN, MgO, NaF) wird gefolgert, daß die näher an der vierten Gruppe stehenden Verbindungen (im obigen Beispiel: SiC und AlN) „nicht polar tetraedrisch“ gebunden sind und die Bindung dann beim Übergang zum MgO und NaF in eine polare Bindung „umklappt“¹³.

Die unterschiedliche Ladung der Gitterbausteine hat zur Folge, daß zusätzlich zur kovalenten Bindung ein ionogener Bindungsanteil hinzutritt. „Es ist wahrscheinlich, daß die Bindung genügend Ionencharakter hat, um die tatsächliche Ladung viel kleiner (als die formale Ladung, d. Verf.) zu machen.“¹⁴

¹ H. G. GRIMM, Handbuch der Physik XXIV/1, Springer-Verlag, Berlin 1927.

² L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Oxford University Press, London 1950.

³ C. A. COULSON, Valence, Oxford University Press, London 1953.

⁴ H. WELKER, Erg. exakt. Naturw. 29, 275 [1956].

⁵ A. FÄSSLER u. M. GOEHRING, Z. Phys. 142, 558 [1955].

⁶ O. G. FOLBERTH, Z. Naturforsch. 13 a, 856 [1958].

⁷ O. G. FOLBERTH, Phys. Verh. 10, 86 [1959].

⁸ A. FÄSSLER u. M. FICKER, Phys. Verh. 10, 101 [1959].

⁹ H. G. GRIMM u. A. SOMMERFELD, Z. Phys. 36, 36 [1926].

¹⁰ O. G. FOLBERTH u. H. PFISTER, Vortrag am Int. Coll. über Halbleiter und Phosphore, Verlag Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1956.

* Ein gegenteiliger Standpunkt — der, wie wir heute wissen, den Tatsachen näher kommt — ist früher schon vereinzelt vertreten worden¹¹, konnte sich aber nicht allgemein durchsetzen.

¹¹ K. FAJANS, Ceramic Age 53/54, 288 [1949].

¹² H. G. GRIMM, Handbuch der Physik XXIV, insbesondere S. 529, Springer-Verlag, Berlin 1927.

¹³ H. G. GRIMM¹, insbesondere S. 546.

¹⁴ s. Anm.², insbesondere S. 178.



Danach sollte der Ladungssinn jedoch bei der formalen Ladung und der tatsächlichen Ladung übereinstimmen, der Bindungscharakter vorwiegend kovalent sein⁴.

Zur Stützung dieser Thesen wurden im wesentlichen folgende Fakten herangezogen:

- a) Das Auftreten von tetraedrischen Strukturen¹⁻³,
- b) die nahezu gleichen Gitterkonstanten in isoelektronischen Reihen¹⁻⁴,
- c) die Additivität der kovalenten Radien²,
- d) die Abschätzung des ionogenen Bindungsanteils mit Hilfe des Postulates der „Additivität der kovalenten Bindung“¹⁵,
- e) die weitgehend ähnlichen halbleitenden Eigenschaften der Diamant- und ZnS-Phasen^{4,16}.

Diese Argumente sollen – zusammen mit den entsprechenden Gegenargumenten – in den folgenden Abschnitten kritisch untersucht werden.

I. Das Auftreten von tetraedrischen Strukturen

Das tetraedrische ZnS- bzw. Wurtzit-Gitter kann auch bei weitgehend ionogener Bindung auftreten¹⁷. Bei rein ionogener Betrachtung unterscheiden sich die vier Gittertypen (NaCl, CsCl, ZnS und Wurtzit) hinsichtlich ihrer Stabilität nur sehr wenig, so daß geringe Unterschiede (z. B. bezüglich Ionengröße, kovalentem Bindungsanteil u. a.) entscheidend für das Auftreten eines dieser Gitter sein können¹⁷.

Unter der Voraussetzung rein ionogener Bindung erhält man bei der Berechnung der Bindungsenergie bis auf Abweichungen von 5 bis 10% die experimentellen Werte¹⁷, bei Verbindungen wie ZnO, ZnS, ZnSe, PbS, PbSe, AgCl u. a., wobei allerdings über die Elektroaffinität der Chalkogenide „passend“ verfügt werden muß¹⁸, lediglich bei den Halogeniden kann eine Bestimmung der Elektroaffinität auf unabhängige Weise erfolgen¹⁹.

Es ist ohne weiteres möglich, auch für alle übrigen ZnS-Phasen, insbesondere auch für die A^{III}B^V-Verbindungen (unter der Annahme von A³⁺ und B³⁻-Ionen) mit Hilfe des BORN-HABER-Zyklus¹⁷ Elektroaffinitäten für die B-Elemente zu berechnen. Der so gewonnene Satz von Elektroaffinitäten paßt gut zusammen mit Werten, die durch Extrapolation der Ionisierungsenergien isoelektronischer Ionen gewon-

nen werden können¹⁹. Wie wir sehen werden (Seite 429), ist die „Additivität der Normalvalenz“ der Grund, daß man widerspruchsfrei mit einem Satz von Elektroaffinitäten auskommt (analog, wie man auch mit einem Satz „kovalenter Tetraeder-Radien“ auskommt, Seite 427).

Es ist jedoch zu bedenken, daß die so berechneten Elektroaffinitäten reine „Rechengrößen“ sind^{17,18}, und daß daher die Übereinstimmung der „Bindungsenergie“, berechnet auf Grund der Annahme von Ionen und berechnet auf Grund des BORN-HABER-Zyklus, keinerlei Schlüsse auf die Art der Bindung zuläßt, da der so berechneten „Bindungsenergie“ gar keine physikalische Bedeutung zukommt. Dieses gilt allerdings nicht für die A^IB^{VII}-Verbindungen, die als weitgehend ionogen aufzufassen sind, auch wenn sie im ZnS-Gitter kristallisieren¹⁷.

Das Auftreten des ZnS- bzw. Wurtzit-Gitters bestreitet also nicht zu dem Schluß, daß diese Gittertypen notwendigerweise mit weitgehend kovalenter Bindung gekoppelt sind.

II. Die Gitterkonstanten in isoelektronischen Reihen (kovalente Radien)

Vergleicht man die Gitterkonstanten der ZnS-Phasen untereinander, so stellt man fest, daß diese innerhalb isoelektrischer Reihen nur geringe Abweichungen untereinander aufweisen^{2,4,16}. Daraus wird vielfach auf eine weitgehend gleichartige, im wesentlichen kovalente Bindung geschlossen.

Es läßt sich jedoch zeigen, daß dieser Schluß nicht zwingend ist. Eine beträchtliche Zunahme an Ionizität läßt nämlich die Bindungslänge nur schwach ansteigen²⁰. Andererseits ist eine leichte Vergrößerung der Gitterkonstanten bei den äußeren Verbindungen von isoelektronischen Reihen tatsächlich zu beobachten. Daraus ist also – im Gegensatz zu obigem – zu folgern, daß in den reellen ZnS-Phasen tatsächlich solche mit beträchtlichem ionogenen Bindungsanteil vorkommen können.

Wird jedem Element ein „kovalenter Radius“ r_A derart zugeordnet, daß r_A der halbe Abstand der nächsten Nachbarn im Falle der normalen, kovalenten Einzelbindung bedeutet, so läßt sich mit diesen Werten ein Satz von kovalenten Radien aufstellen.

¹⁵ W. S. FYFE, Amer. Mineral **36**, 358 [1951].

¹⁶ H. WELKER, Z. Naturforschg. **7a**, 744 [1952]; **8a**, 248 [1953].

¹⁷ F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York 1940.

¹⁸ K. DOERFFEL, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 212 [1955].

¹⁹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. I/1, S. 213.

²⁰ W. HEYWANG u. B. SERAPHIN, Z. Naturforschg. **11a**, 425 [1956].

Diese entsprechen weitgehend den „kovalenten Tetraeder-Radien“, mit deren Hilfe die Gitterkonstanten der tetraedrischen Phasen in guter Näherung additiv zu berechnen sind². Es ist jedoch klar, daß es sich hierbei um keine echten Radien handelt. Es werden nämlich nicht abgeschlossene, in sich stabile Elektronenkonfigurationen umschrieben, sondern es handelt sich auch hier um „Rechengrößen“.

Mit Hilfe von Radien dieser Art sind nicht nur kovalente Verbindungen zu erfassen, sondern nach dem vorhin Gesagten ist es klar, daß damit auch Verbindungen erfaßt werden, die einen nennenswerten ionogenen Bindungsanteil aufweisen. Obwohl dies auch schon früher erwähnt wurde², ist es doch in der Folgezeit nicht immer bedacht worden. Wie weitgehend aber mit einem Kalkül dieser Art auch nahezu vollkommen ionogene Verbindungen miterfaßt werden können, sollen folgende Betrachtungen zeigen:

Der Satz kovalenter Tetraeder-Radien läßt sich so erweitern, daß auch ein Großteil der Elemente der *a*-Gruppen des Periodischen Systems erfaßt wird, während der Originalsatz im wesentlichen nur leichte Elemente und die Elemente der *b*-Gruppe enthält². Der Verbindung AgI wird dabei eine Schlüsselposition zugewiesen, da sie sowohl im ZnS-Typ mit einer Gitterkonstanten von 6,47 Å, als auch (unter Druck) im NaCl-Typ mit $a = 6,07$ Å kristallisiert. Nimmt man nun versuchsweise an, daß beide Gitter die gleiche Gitterenergie besitzen ** und diese rein ionogen zustande kommt, so besteht für die Abstände nächster Nachbarn (*d*) eine einfache Beziehung unter Benützung der MADELUNGSchen Konstanten¹⁷; es ergibt sich nämlich $d_{\text{ZnS}} = 0,938 d_{\text{NaCl}}$. Einsetzen von $d_{\text{NaCl}} = 3,035$ Å ergibt: $d_{\text{ZnS}} = 2,84$, während der tatsächliche Wert lautet: $d_{\text{ZnS}} = 2,8$, der Fehler ist also kleiner als 2%, trotz der sehr rohen Abschätzung und starken Vereinfachung ***.

Es wurde daraufhin für den Großteil der Verbindungen mit NaCl-Struktur eine analoge Umrechnung durchgeführt und so fiktive „kovalente Tetraeder-Radien“ für die meisten *a*-Gruppen Elemente ermittelt. Es zeigt sich nun, daß man damit tatsächlich den bestehenden Satz von kovalenten Radien erweitern kann, wobei es mit der Additivität der neu gewon-

nenen Radien durchaus nicht viel schlechter bestellt ist als innerhalb des ursprünglichen Satzes. Bei der graphischen Darstellung dieser Radien in Abb. 1 ist zu beachten, daß die übliche Art der Darstellung² beibehalten worden ist. Lediglich bei den langen Perioden (3 bis 5) sind die mittleren Elemente herausgelassen, und die Zuordnung der Elemente zu den Gruppen erfolgt jeweils vom Rand zur Mitte zu. Damit ergibt sich am ehesten eine Vergleichsmöglichkeit mit den beiden ersten kurzen 8-er-Perioden.

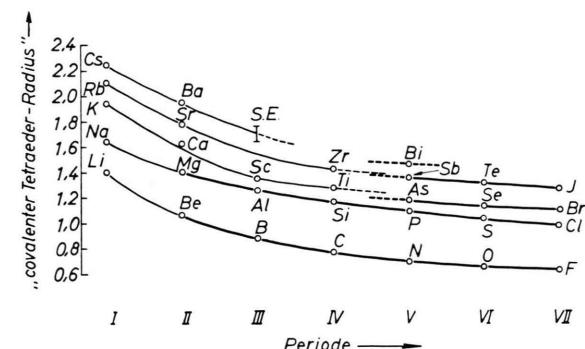


Abb. 1. (Fiktive) „kovalente Tetraeder-Radien“. — nach PAULING², — aus NaCl-Phasen berechnet.

Aus dieser Darstellung ist zu entnehmen, daß sich die hier berechneten fiktiven Radien mit den bekannten PAULINGSchen Radien durchaus harmonisch zusammenfügen. Das leichte Durchhängen der einzelnen Kurvenzüge (und damit die Vergrößerung des Gitterabstandes beim Fortschreiten in isoelektronischen Reihen vom Element der vierten Gruppe aus) ist in Bereichen, die zu tetraedrischen Phasen führen, schon vorgebildet und setzt sich ohne Unstetigkeit in die Bereiche fort, die zu den weitgehend ionogen gebundenen NaCl-Phasen führen. Damit ist auch auf diese Weise demonstriert, daß die ZnS-Phasen ohne unstetige Änderung der Bindungscharakteristik in die NaCl-Phasen übergehen. Es sind also nicht die einen als wesentlich kovalent und die anderen als wesentlich ionogen anzusprechen, sondern, wo sie aneinanderstoßen, sind beide Typen gemischtgebunden, mit nur wenig verschiedenem Verhältnis ionogen/kovalent²¹, wobei jedoch das Umklappverhältnis durch diese Betrachtungen nicht ohne weiteres festgelegt werden kann.

** Die Druckabhängigkeit wird der Einfachheit halber vernachlässigt, der Fehler (bezogen auf die Gitterkonstante) ist dabei von der Größenordnung 0,4%.

*** Dieses mag auf den ersten Blick überraschend erscheinen, wie aber später gezeigt werden wird, liegt gerade in dieser guten Näherung das Wesen der „Normalvalenz“ (s. S. 429).

^{21a} H. KREBS, Z. anorg. Chem. **278**, 82 [1955].

^{21b} E. MOOSER u. W. B. PEARSON, Acta Cryst. **12**, 1015 [1959].

Es sei betont, daß die hier berechneten fiktiven Radien (noch weniger als die des ursprünglichen Satzes) weder als echte Radien, geschweige denn als „kovalente“ Radien anzusehen sind. Es sollte lediglich gezeigt werden, daß aus der ursprünglichen Konzeption der „kovalenten Radien“ diese Erweiterung ohne Unstetigkeit möglich ist.

III. Die „Additivität der normalen kovalenten Bindung“

PAULING² hat das Postulat der Additivität der normalen kovalenten Bindung aufgestellt und im Zusammenhang damit den Begriff der Elektronegativität konzipiert. Beide Thesen erwiesen sich als sehr fruchtbar und haben eine weite Verbreitung erfahren. Die daraus abgeleiteten Konsequenzen (schon bei PAULING) sind allerdings heute nicht mehr voll annehmbar. Bevor hierauf näher eingegangen wird, soll erst kurz die ursprüngliche Konzeption erläutert werden:

Der normale Standardzustand der Elemente wird als weitgehend kovalent gebunden betrachtet. Die Dissoziations- bzw. Sublimationswärme liefert daher ein Maß für die normale kovalente Bindungsenergie der Elemente (mit Ausnahme von O₂ und N₂, siehe Anm.²). Mißt man die Bildungswärme Δ eines zweiatomigen Moleküls ($\frac{1}{2}A_2 + \frac{1}{2}B_2 \rightarrow AB + \Delta$), so wird $\Delta = D(A - B) - \frac{1}{2}[D(A - A) + D(B - B)]$ als „ionogene Resonanzenergie“ aufgefaßt. Dieser Konzeption liegt zugrunde, daß $D(A - B)$ die gesamte Bindungsfestigkeit der Bindung A - B darstellt, während $\frac{1}{2}[D(A - A) + D(B - B)]$ als normale kovalente Bindungsfestigkeit bezeichnet wird, d. h. aber, daß sich der kovalente Anteil an der A - B-Bindung additiv als arithmetisches Mittel aus der A - A- und B - B-Bindung zusammensetzt und der Rest den ionogenen Bindungsanteil darstellt. Es ist hierbei zu beachten, daß die ionogene Resonanzenergie der Bildungswärme einer „Normal-Reaktion“ gleichgesetzt wird.

Wenn man nun – immer noch nach PAULING² – eine große Zahl von Δ -Werten bestimmt, so läßt sich zeigen, daß man jedem Element eine Kennzahl, nämlich die Elektronegativität (x) derart zuordnen kann, daß sich die meisten Δ -Werte daraus näherungsweise berechnen lassen zu:

$$\Delta = 23,06 \sum (x_A - x_B)^2. \quad (1)$$

(Die Summe ist bei mehratomigen Molekülen über alle Einzelbindungen zu führen.)

Bezüglich der Bildungswärme gilt dieses nicht nur – wie ursprünglich abgeleitet – für Moleküle, sondern, wie gerade neuerdings wieder hervorgehoben worden ist, in sehr weitgehendem Maße auch für feste Verbindungen^{22, 23}.

Ehe wir jedoch auf die Einordnung der Kristalle in dieses Schema eingehen, wollen wir zunächst am ursprünglichen Konzept der zweiatomigen Moleküle der Form A - B die Grundlagen kritisch beleuchten. Der Begriff der „normalen kovalenten Bindung“ wird zunächst für die Fälle eingeführt, in denen die Atome A und B „sehr ähnlich im Charakter“²⁴ sind. Hierbei dürfte in der Tat die Bindung A - B nahezu kovalent sein und ihre Festigkeit einem Mittelwert zwischen A - A und B - B entsprechen. Aber hieraus zu schließen, daß auch bei Unähnlichkeit von A und B der kovalente Anteil als arithmetisches Mittel in der angegebenen Weise zu beschreiben ist, ist weitgehend eine Frage der Definition. Die Vor- und Nachteile einer solchen Definition scheinen im wesentlichen folgende zu sein:

Als Vorteil steht unbestreitbar, daß damit ein geschlossenes System aufgebaut werden kann², welches gestattet, gewisse allgemeine – aber auch sehr spezielle – chemische Bindungsprobleme klar, einfach und übersichtlich darzustellen und damit das Wesen der chemischen Bindung einem größeren Kreis – insbesondere quantenmechanisch wenig vorgebildeten Chemikern – nahezubringen.

Als Nachteil darf eine gewisse Willkürlichkeit in der Definition angesehen werden, so daß ihre Zweckmäßigkeit verschiedentlich angezweifelt wurde (siehe z. B. Anm.²⁵). Im Lichte neuerer Erkenntnisse ist klar geworden, daß – falls man überhaupt eine Angabe über ein Verhältnis von kovalentem zu ionogenem Bindungsanteil für sinnvoll hält – die Definition von PAULING in den meisten Fällen zu einem zu geringen ionogenen Anteil führt. Anzeichen hierfür sind schon bei PAULING zu finden²⁶. Das daraufhin als Alternative vorgeschlagene Konzept des „geometrischen Mittels“ liefert zwar in vielen Fällen einen etwas größeren ionogenen Bindungsanteil, wird aber verworfen, weil durch seine Einführung die „Additivität“ und die Gleichsetzung von „ionogener Resonanzenergie“ mit „Bildungswärme“ verloren ginge.

²² H. GUTBIER, im Druck.

²³ O. KUBASCHEWSKI u. H. A. SLOMAN, Nat. Phys. Lab. Symp. **9**, 3 B [1959].

²⁴ s. Anm.², insbesondere S. 47.

²⁵ H. HARTMANN, Theorie d. chem. Bindung, Springer-Verlag, Berlin 1954, insbesondere S. 213.

²⁶ s. Anm.², insbesondere S. 50, S. 59 und S. 61.

Es wird also die bessere Näherung zugunsten einer einfacheren, anschaulichereren Darstellung verworfen.

Es wurde schon erwähnt, daß man mit Hilfe von Formel (1) auch für feste Verbindungen in guter Näherung die Bildungswärme berechnen kann. Nach der ersten Konzeption von PAULING ist bei Kristallen (wenigstens bei den Alkalihalogeniden) eine Gleichsetzung von der Bildungswärme Δ und der ionogenen Resonanzenergie E_{ion} nicht statthaft²⁷, sondern E_{ion} ist größer als Δ . Allerdings konnte nur für die Alkalihalogenide eine eindeutige Berechnungsgrundlage angegeben werden. In der Folgezeit ist von PAULING selber – wohl aus Einfachheitsgründen – auch bei Kristallen eine Gleichsetzung von Δ und E_{ion} erfolgt²⁸, die in der Folgezeit wiederholt übernommen wurde (siehe z. B. Anm.¹⁵ und Anm.²⁹).

Dieses Verfahren führt jedoch bei ZnS-, Wurtzit- und verwandten Phasen zu entschieden zu geringen ionogenen Bindungsanteilen^{5, 6, 8}, wie ein Vergleich mit neueren, besseren Werten³⁰ sofort zeigt.

Es soll nicht geleugnet werden, daß die Differenz der Elektronegativitäten ($x_B - x_A$), nach wie vor ein geeignetes Maß für die Ionizität einer Bindung darstellen kann^{21b, 31}, lediglich die Konstante A und/oder die Elektronegativitäten x_A und x_B in:

$$E_{\text{ion}} = A \sum (x_A - x_B)^2 \quad (2)$$

müßten in geeigneter Weise⁶ neu bestimmt werden. Dann stimmt aber E_{ion} nicht mehr mit der Bildungswärme überein, sondern ist entsprechend größer²², was in dem ursprünglichen Ansatz von PAULING für die Alkalihalogenid-Kristalle ja auch schon auftrat. Bei diesen Verbindungen ist der Unterschied zwischen E_{ion} und Δ leicht nachweisbar. Der gesamte Energieinhalt der Alkalihalogenide kommt (bis auf wenige %) rein ionogen zustande und ist daher gut zu berechnen¹⁷. Die so gewonnenen Werte übersteigen bei weitem (z. Tl. um das doppelte und mehr) die gemessenen Bildungswärmnen Δ .

Wir wenden uns nochmals der Frage der Berechnung der Bildungswärme aus den Elektronegativitäten mit Hilfe der Formel (1) zu. In der Tat kommt dem Umstand, daß mit Hilfe dieser Formel die Bildungswärmnen einer großen Anzahl von Molekülen und Verbindungen näherungsweise richtig berechnet werden können, eine große Bedeutung zu. Es erhebt

sich die Frage, unter welchen Voraussetzungen eine solche Berechnungsweise möglich sein sollte. Es läßt sich zeigen, daß dies dann (näherungsweise) gegeben ist, wenn der Aufbau der Moleküle und Verbindungen im wesentlichen mit einem Satz von Radien erstellt werden kann, und wenn die Bindungskräfte im wesentlichen Zentralkräfte (COULOMB-Kräfte) sind²³. Daß die Radienbedingung für Verbindungen mit „Normalvalenz“ relativ gut erfüllt ist, wurde in Abschnitt II gezeigt; daß andererseits sowohl die ionogene als auch die kovalente Bindung im Grunde genommen den gleichen Ursprung in den COULOMB-Kräften haben, ist wiederholt in quantenmechanischen Darstellungen hervorgehoben worden (siehe z. B. Anm.²⁵ und Anm.³²). Es ist daher nicht weiter verwunderlich, daß die Formel (1) im Falle gemischt ionogen-kovalenter Bindung die Δ -Werte in guter Näherung liefert^{22, 23}; sie ist ja direkt darauf hin konstruiert worden².

IV. Die Additivität der „Normalvalenz“

Die gesamten bisher geschilderten Ergebnisse lassen sich durch ein übergeordnetes Additivitätsprinzip, für das der Name „Additivität der Normalvalenz“ vorgeschlagen wird, erfassen. Dieses Prinzip besagt im wesentlichen folgendes:

Bei Reaktionen zwischen Stoffen mit Normalvalenz²¹ besteht dann insoweit Additivität, als einerseits die Bildungswärmnen mit Hilfe der Elektronegativitäten und der Formel (1) berechnet werden können, und andererseits die Gitterabstände additiv aus einem Satz Radien (mit Umrechnungsfaktoren für verschiedene Gittertypen) abgeleitet werden können, wobei der ionogene Bindungsanteil mit steigender Differenz der Elektronegativitäten stärker als die Bildungswärme anwächst.

Da der Energieinhalt der Elemente in ihrem „chemischen Standardzustand“ meist nur wenig von dem (hypothetischen) „Normalvalenz“-Zustand abweicht³³ (größere Ausnahmen bilden nur O₂ und N₂), kann man also die Formel (1) für jede Verbindungs-Bildung anwenden, soweit die resultierende Verbindung im wesentlichen als im Zustand der Normalvalenz anzusehen ist. Dieses gilt für die geläufigen chemischen Verbindungen, mit Ausnahme bei stark

²⁷ s. Anm.², insbesondere S. 72 ff.

²⁸ s. Anm.², insbesondere S. 121 ff.

^{29a} E. MOOSER u. W. B. PEARSON, Phys. Rev. **101**, 1608 [1956].

^{29b} H. PFISTER, Acta Cryst. **11**, 221 [1958].

³⁰ G. A. WOLFF u. J. D. BRODER, Acta Cryst. **12**, 313 [1959].

³¹ F. N. HOOGE, Z. Phys. Chem. **21**, 298 [1959].

³² TH. FÖRSTER, Angew. Chem. **61**, 144 [1949].

³³ s. Anm.², insbesondere S. 63 ff.

vorherrschendem metallischen Charakter²³, da hierbei merkliche Abweichungen von der Normalvalenz gegeben sind²¹.

Dieses hier herausgestellte Prinzip der Additivität der Normalvalenz ist selbstverständlich durch den Charakter der chemischen Bindung an sich gegeben und läßt sich auch in einer quantenmechanischen Behandlung als Näherungsprinzip ableiten (siehe z. B. Anm.³²). Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß es sich um ein Näherungsprinzip handelt (und daß eine strenge Additivität auch theoretisch nicht zu erwarten ist¹⁷), insbesondere auch deswegen nicht, weil die Voraussetzungen einer reinen „Normalvalenz“ meist nicht streng erfüllt sind. Daß man mit einem solchen Prinzip trotzdem einigermaßen erfolgreich operieren kann, hängt damit zusammen, daß eine exakte Theorie der chemischen Bindung, insbesondere in Verbindung mit gemischem Bindungscharakter, heute noch kaum entwickelt ist (siehe z. B. Anm.³⁴).

Es erhebt sich nun die Frage nach dem physikalischen Sinn dieses Additivitätsprinzips.

Betrachten wir zunächst die Additivität der Radien. Diese wäre ohne weiteres verständlich, wenn man es mit starren, abgeschlossenen Atom- oder Ionenkonfigurationen zu tun hätte. Dieses ist hier jedoch nicht der Fall, am ehesten läßt sich noch die weitgehend ionogene Bindung (z. B. bei den Alkalihalogeniden) auf in sich abgeschlossene Ionen reduzieren. Daß man trotzdem recht gut mit einem einzigen Satz von Radien auskommt, hängt damit zusammen, daß sich trotz Verschiebungen in der Ladungsverteilung der Gleichgewichtsabstand der Kerne nur wenig ändert²⁰. Außerdem wird die Hauptänderung (nämlich leicht zunehmender Kernabstand bei stark zunehmendem ionogenen Bindungsanteil) dadurch berücksichtigt, daß die Radien sich innerhalb einer Periode des P. S. nicht linear von Gruppe zu Gruppe ändern, sondern es gibt ein leichtes Durchhängen der Kurven (Abb. 1). Alle anderen Einflüsse sind von geringer Größenordnung und erst in höheren Näherungen zu berücksichtigen.

Die Zunahme der Bindungsfestigkeit mit steigender Ionizität¹⁶ wird durch den empirischen Ansatz (1) berücksichtigt. Die Differenz der Elektronegativitäten symbolisiert etwa die effektive Ladungsdifferenz der Gitterbausteine. Das Quadrat in Formel (1) resultiert einfach aus dem COULOMBSchen Gesetz. Es ist aber zu bedenken, daß es hierbei keine quantita-

tive Entsprechung gibt. Die Ionizität ist nämlich – wie hier ausführlich gezeigt wurde – meist weit größer als durch die Formel (1) berücksichtigt wird. Das hängt damit zusammen, daß diese Formel nur die zusätzliche Bindungsenergie angibt, die über einen Betrag hinausgeht, der selber größer ist als der kovalente Bindungsanteil.

Die Additivität der Normalvalenz folgt sofort, wenn die Bindungsenergie im wesentlichen eine eindeutige Funktion der Ionizität ist, und nur die Wechselwirkung der nächsten Nachbarn berücksichtigt wird³⁴. Daß die Ionizität rascher anwächst als die zusätzliche Bindungsenergie (also die Bildungswärme), wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Tendenz der Valenzelektronen zur Bildung von edelgasförmigen abgeschlossenen Schalen eine zusätzliche treibende Kraft liefert, die den rein COULOMBSchen Kräften überlagert ist.

V. Halbleitereigenschaften und Bindungstyp

Halbleitende Verbindungen sind im allgemeinen von gemischt ionogen-kovalentem Charakter^{4, 35}. Die Bandstruktur und damit die charakteristischen Halbleiterparameter, wie ΔE , μ_n , μ_p , τ usw., stehen in engem Zusammenhang mit den Gittereigenschaften (Kristallstruktur, Bindungstyp, Polarisation usw.). Es ist eine der interessantesten Aufgaben der Festkörperphysik, diese Zusammenhänge herauszuarbeiten. Eine exakte Lösung des Problems setzt jedoch die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein kompliziertes Vielkörperproblem voraus³⁵. Lösungen für Probleme dieser Art sind leider nur in sehr grober Näherung möglich, so daß der Aussagegehalt der Resultate in den meisten Fällen unbefriedigend ist (siehe z. B. Anm.³⁶). Man ist daher vielfach darauf angewiesen, mit Hilfe empirischer und halbempirischer Hypothesen und Regeln die vermuteten Zusammenhänge zu konstruieren. Man darf hoffen, daß die Halbleitereigenschaften nach und nach von der theoretischen und empirischen Seite her immer besser verstanden werden.

Die Halbleitereigenschaften der A^{III}B^V-Verbindungen sind in Analogie zu den Eigenschaften der rein kovalent gebundenen Elemente der vierten Gruppe des Periodischen Systems entdeckt worden¹⁶. Da beide Gruppen in ihrem elektrischen Verhalten in der Tat eine große Verwandtschaft zeigten, lag es

³⁴ W. HUME-ROTHERY, C. WAGNER u. Mitarb., Diskussion (Paper 3k), Nat. Phys. Lab. Symp. **9** [1959].

³⁵ O. MADELUNG, Handbuch d. Physik **20**, 1 [1956].

³⁶ F. HERMAN, Rev. Mod. Phys. **30**, 102 [1958].

nahe, auch die $A^{III}B^V$ -Verbindungen als weitgehend kovalent gebunden anzusehen, dieses um so mehr, als dies – wie eingangs erörtert – für die ZnS-Phasen eine weit verbreitete Ansicht darstellte.

In der Zwischenzeit ist viel theoretisches und experimentelles Material angesammelt worden, aus dem nun doch wesentliche Unterschiede zwischen den halbleitenden Eigenschaften der Elemente der 4. Gruppe und denjenigen der $A^{III}B^V$ -Verbindungen zu entnehmen sind. Gleichzeitig haben die hier erwähnten Untersuchungen den stark ausgeprägten ionogenen Charakter der Verbindungen erwiesen. Es war daher naheliegend, diese beiden Tatsachengruppen miteinander zu verknüpfen^{6, 37}.

VI. Schluß

Die vorliegenden Ausführungen sollen zeigen, daß die Verbindungen mit Normalvalenz im allgemeinen weit ionogener sind als bisher meist angenommen wurde. Diese Konzeption findet ihre Stützen in sehr vielen, verschiedenen Fakten. So lassen alle bisher ausgeführten und zuverlässig ausgewerteten Experimente nur den Schluß zu, daß in allen untersuchten Verbindungen mit ZnS-Struktur die Metalllagen positiv und die Metalloidlagen negativ geladen sind^{5, 8, 30, 39, 40}, wie in normalen Ionenverbindungen im Gegensatz zu früheren Lehrmeinungen¹⁻³.

Akzeptiert man diese neueren Anschauungen, so läßt sich eine Anzahl von bisher schlecht verstandenen experimentellen Daten zwangsläufig einordnen, wie z. B. die Härte und der Brechungsindex der ZnS-Strukturen, für deren Erklärung bei der Annahme von „vorwiegend kovalenter“ Bindung ziemlich komplizierte Zusatzannahmen notwendig waren⁴¹. Ganz abgesehen davon stimmt das neue Bild wesentlich besser mit der chemischen Normalerfahrung überein¹¹. Man wird danach die $A^{II}B^{VI}$ -Verbindungen wohl als wesentlich ionogen gebunden aufzufassen

haben, die $A^{III}B^V$ -Verbindungen als gemischt ionogen-kovalent mit – wenigstens teilweise – leicht überwiegender kovalenter Bindung, wobei keine abrupten Übergänge auftreten.

Daß die vorliegenden Ausführungen eine gewisse Berechtigung haben dürften, sollen zwei Beispiele zeigen, in denen zum Ausdruck kommt, wie unterschiedlich heute noch der Bindungscharakter ein und derselben Substanz beurteilt werden kann:

Auf Grund von Ultrarot-Absorptionsmessungen wurde der Schluß gezogen, daß SiC ein Ionenkristall sei⁴². Diese Meinung wurde inzwischen zurückgewiesen und mit der prinzipiellen Unzulänglichkeit der Methode begründet⁴³, doch ist ein weitgehend ionogener Charakter dieser Verbindung trotzdem nicht ausgeschlossen¹¹.

Das andere Beispiel betrifft CdTe. Für dieses wurde – ebenfalls aus optischen Experimenten – geschlossen, daß es im wesentlichen kovalent gebunden sei⁴⁴. Doch auch diese Angabe wurde als unzutreffend zurückgewiesen⁴⁵ und CdTe für beträchtlich ionogen erklärt.

Es hat sich herausgestellt, daß es sehr schwer ist, Experimente anzugeben und durchzuführen, die in der Lage sind, präzise Aussagen über den Ionenanteil einer Bindung zu liefern, ganz abgesehen von definitorischen Schwierigkeiten¹⁹. Eine Anzahl von Experimenten scheidet überhaupt aus⁴³, andere können wohl über die „effektive Ladung“ eine Aussage machen, nicht aber angeben, welcher Baustein positiv und welcher negativ geladen ist⁴⁶. Dieses gelingt am ehesten bei Experimenten, die die Verschiebung der RÖNTGEN-Emissionskante messen^{5, 8}. Um jedoch mehr über die Bindung als solche aussagen zu können, sollten diese Experimente auf beide Gitterbausteine ausgedehnt werden. In Ergänzung sollten Messungen der lokalen Elektronendichtevertteilung verstärkt in Angriff genommen werden.

³⁷ O. G. FOLBERTH, Z. Naturforschg. **15a**, 432 [1960]; nachstehende Arbeit, weitere Mitteilungen folgen.

³⁸

³⁹

⁴⁰

⁴¹

⁴²

⁴³

⁴⁴

⁴⁵

⁴⁶

W. G. SPITZER, D. A. KLEINMAN u. C. J. FROSCH, Phys. Rev. **113**, 133 [1959].

F. MATOSSI, Z. Naturforschg. **14a**, 791 [1959].

G. F. J. GARLICK, J. M. HOUGH u. R. A. FATEHALLY, Proc. Phys. Soc., Lond. **72**, 925 [1958].

T. S. MOSS, Proc. Phys. Soc., Lond. **74**, 490 [1959].

D. DE NOBEL, Phil. Res. Rep. **14**, 430 [1959].