

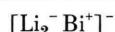
Zur Frage der chemischen Bindung in Kristallen mit DO_3 -(BiF_3)-Struktur

Von O. G. FOLBERTH

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG,
Erlangen
(Z. Naturforsch. 15 a, 739—740 [1960]; eingegangen am 6. Juli 1960)

Ausgehend vom CaF_2 werden von KREBS¹ die Bindungsverhältnisse im BiF_3 behandelt. Er möchte dieses als ein einfache positiv geladenes Teilgitter $[Bi^{3+} F_2]^{+}$ mit CaF_2 -Struktur aufgefaßt wissen, in dessen Oktaederlücken zusätzliche F^- -Ionen eingelagert sind. Ähnlich wird dann auch die analoge Verbindung Li_3Bi behandelt², die im selben Gittertyp kristallisiert, nur daß hier Bi als Anion fungiert. Danach kann man das Li_3Bi als ein Gerüst $[Li_2^{+} Bi^{3-}]^-$ mit Anti-Flußspat-Struktur und in die Oktaederlücken eingelagerten Li^+ -Ionen auffassen. Diese Betrachtungsweise, die von Nutzen ist, wenn man die strukturelle Verschiedenheit der Lithiumlagen hervorheben will, besagt nichts anderes als die übliche Art der Beschreibung des Li_3Bi -Gitters, bei der man den Bi -Ionen eine kubisch-flächenzentrierte Packung zuordnet, in deren Tetraederlücken sich zwei Drittel, und in deren Oktaederlücken sich das restliche Drittel der Li -Ionen befindet.

Die Unterteilung des Gitters in ein $[Li_2Bi]^-$ -„Gerüst“ und in ein „eingelagertes, kompensierendes Gitter“ aus Li^+ -Ionen führt aber zu Mißverständnissen, wenn man für das Gerüst die covalente Schreibweise³



verwendet^{4, 5}. Hierbei werden den beiden strukturll verschiedenen Li -Lagen entgegengesetzte formale Ladungen zugeschrieben: Li^- für die Li -Atome in den Tetraederlücken und Li^+ für die Li -Atome in den Oktaederlücken. Diese Zuordnung erscheint uns jedoch unzweckmäßig und kann — wie schon erwähnt — leicht zu Mißverständnissen führen, da der strukturell unterschiedliche Einbau der Li -Atome nicht so sehr auf einer unterschiedlichen — oder gar entgegengesetzten — Ladung beruht, als vielmehr im wesentlichen geometrische Ursachen hat.

Abgesehen von den Gittern mit kleiner Koordinationszahl (z. B. DO_9 -Typ) ist es für die Verbindungen der Art AB_3 rein geometrisch nicht möglich, daß alle B -Atome strukturell gleichartig eingebaut werden. Dieses ist auch bei den Verbindungen vom DO_{18} -(Na_3As)-Typ, in dem die meisten $A_3^{I}BV$ -Verbindungen kristallisieren, der Fall. Hierbei bilden die As -Atome eine dichte hexagonale Kugelpackung, in deren Lücken die Na -Atome verteilt sind. Auch hier kann man, ähnlich wie im DO_3 -Typ, zwei strukturell verschiedene A^I -Lagen feststellen; in ihrem Abstand zu den nächsten B^V -Lagen unterschei-

den sie sich jedoch nur sehr wenig (um den Faktor 0,99). Man wird hier also kaum einen Unterschied in der effektiven Ladung der A^I -Lagen erwarten und wird diese auf jeden Fall als positiv gegenüber den B^V -Lagen anzusehen haben.

Der Unterschied zwischen dem DO_{18} - und dem DO_3 -Gitter besteht in der Hauptsache darin, daß in letzterem das Anionenteilgitter nicht — wie im ersteren — eine hexagonale, sondern eine kubisch-flächenzentrierte, dichteste Kugelpackung bildet. Man hat es hier mit einer ähnlichen Entsprechung zu tun, wie man sie z. B. beim Vergleich zwischen Wurtzitgitter und ZnS -Gitter findet. Ob eine $A_3^{I}BV$ -Verbindung im DO_{18} -Typ oder im DO_3 -Typ kristallisiert, scheint im wesentlichen durch das Verhältnis der Ionenradien bedingt zu sein. Bei einem Radianverhältnis von

$$S = \frac{R(B^{--})}{R(A^+)} < 4$$

ist das DO_{18} -Gitter stabil, für $S > 4$ das DO_3 -Gitter. Das Li_3Sb mit $S \approx 4$ ist dimorph und kommt in beiden Modifikationen vor. In beiden Gittertypen wird die einfache positive Ladung der A^I -Ionen, bzw. die dreifach negative Ladung der B^V -Ionen, wie man sie formal in der rein ionogenen Näherung angibt, durch Polarisierung teilweise abgebaut*, wobei jedoch sämtliche A^I -Lagen gegenüber den B^V -Lagen weiterhin als positiv geladen anzusehen sind, ein Faktum, das in der covalenten Schreibweise nicht zum Ausdruck kommt.

Ähnliche Betrachtungen gelten auch für die Verbindung Li_2MgSn , die ebenfalls im DO_3 -Typ kristallisiert⁷. In dieser Verbindung besetzen die Mg -Atome und die Hälften der Li -Atome die Tetraederlücken, die restliche Hälften der Li -Atome die Oktaederlücken. Bezuglich der Ladungsverteilung gelten sinngemäß die vorhin für das Li_3Bi angestellten Betrachtungen, mit dem Unterschied, daß es nun drei — strukturell bzw. materiell — verschiedene Kation-Lagen gibt.

Es sei noch vermerkt, daß mit zunehmendem metallischen — und daher abnehmendem polaren — Charakter (z. B. beim Übergang vom Li_2MgSn zum Ni_2MgSn) die Struktur an sich beibehalten wird, jedoch die Atome über die Gitterpunkte so verteilt werden, daß nunmehr die strukturell gleichwertigen Ni -Atome die Tetraederlücken füllen, während die Mg -Atome in die Oktaederlücken eingebaut werden. In diesem Gitter kristallisieren die sogenannten „HEUSSLERSchen Phasen“ ($L2_1$). Man hat es hier mit einem ähnlichen Platzwechsel zu tun, wie er auch bei den im $C1$ -Gitter kristallisierenden $A^I B^{II} C^V$ -Verbindungen zu beobachten ist, bei denen beim Ersetzen der Alkalimetalle durch Edelmetalle oder Übergangsmetalle ebenfalls ein Platzwechsel der Atome (unter Beibehaltung der Struktur als solcher) statt-

¹ H. KREBS, Z. anorg. allg. Chemie **278**, 82 [1955].

² H. KREBS, Acta Cryst. **9**, 95 [1956].

³ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Oxford University Press, London 1950.

⁴ E. MOOSER u. W. B. PEARSON, J. Electronics **1**, 629 [1956].

* Dadurch wird dem teilweise kovalenten Bindungscharakter Rechnung getragen⁶.

⁵ J. P. SUCHET, J. Phys. Chem. Solids **12**, 74 [1960].

⁶ O. G. FOLBERTH, Z. Naturforsch. **15 a**, 432 [1960].

⁷ E. MOOSER u. W. B. PEARSON, J. Chem. Phys. **26**, 893 [1957].

⁸ N. NOWOTNY, Z. Metallkde. **1**, 38 [1946].



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.

findet⁸. Dieser Effekt steht ganz deutlich in Zusammenhang mit dem Übergang von ausgeprägter polarer zu ausgeprägter metallischer Bindung. Auch das ist ein Hinweis dafür, daß die Bindung der $\text{DO}_3\text{-}(\text{BiF}_3)$ -Strukturen im wesentlichen polarer Natur ist.

Die DO_3 -Struktur tritt auf, wenn große Anionen (Kationen) mit kleinen Kationen (Anionen) im Ver-

hältnis 1 : 3 vorliegen. Dabei bilden die großen Ionen eine dichte, kubisch-flächenzentrierte Packung, in deren Tetraeder- und Oktaederlücken die kleinen Ionen eingelagert sind. Es ist verständlich, daß mit dieser Packung der tiefste Energiezustand zu erreichen ist.

Herrn Dr. J. P. SUCHET (Bellevue, Frankreich) danke ich für wertvolle Diskussionen.

Ferromagnetische Desakkommmodation durch Zwischengitteratome in neutronenbestrahltem Nickel

Von H. KRONMÜLLER, A. SEEGER und P. SCHILLER

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, und Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 15 a, 740–741 [1960]; eingegangen am 19. Juli 1960)

An anderer Stelle¹ haben wir gezeigt, daß die bei der plastischen Verformung von Nickel entstandenen Zwischengitteratome durch einen Art SNOEK-Effekt nachgewiesen werden können. Dieser beruht auf folgendem: Die stabile Lage eines Zwischengitteratoms im kubisch-flächenzentrierten Gitter ist nicht die kubisch-symmetrische Lage in der Mitte des Elementarwürfels, sondern die sog. Hantellage („interstitialcy“²), in der das Zwischengitteratom und eines seiner nächsten Nachbaratome längs der Richtung der Würfelkante verschoben sind und infolge der resultierenden tetragonalen Symmetrie eine der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen vor den beiden anderen ausgezeichnet ist. Die Verteilung der Hanteln auf die drei $\langle 100 \rangle$ -Richtungen hängt von der mechanischen (oder auch magnetostriktiven) Spannung ab; ändert sich diese, so tritt infolge der allmählichen Änderung dieser Verteilung ein Relaxationsvorgang ein, der sich durch mechanische bzw. magnetische Messungen verfolgen läßt. Die Relaxationszeit τ ist bestimmt durch die Häufigkeit, mit der die Hanteln unter dem Einfluß thermischer Schwankungen ihre Orientierung ändern können.

Die frühere¹ und die jetzige Untersuchung wurden an Nickel ausgeführt, weil erstens wegen der verhältnismäßig großen Wanderungsenergie der Zwischengitteratome ($W = 1,02 \text{ eV}$ – siehe unten) diese bei Raumtemperatur nur sehr langsam ausheilen und weil zweitens der erwähnte Relaxationseffekt sich als Nachwirkung (Desakkommmodation) der ferromagnetischen Suszeptibilität μ besonders genau messen läßt³. Da jedoch theoretische Untersuchungen für Kupfer³ in guter Übereinstimmung mit den Befunden an Nickel sind (die Wanderungsaktivierungsenergie – gerechnet als Energieendifferenz zwischen der kubisch-symmetrischen Lage und der Hantellage – ergab sich zu $W \approx 0,6 \text{ eV}$, ent-

sprechend dem Unterschied in den Schmelztemperaturen), glauben wir unsere Ergebnisse auch auf die Edelmetalle übertragen zu können.

Unsere Messungen wurden an Karbonyl-Nickel ausgeführt, das im Forschungsreaktor München mit einer integrierten Flußdichte $n \cdot v \cdot t = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ von schnellen Neutronen mit Energien oberhalb 0,1 MeV bestrahlt wurde und während der 4 Stunden dauernden Bestrahlung auf etwa 25 °C gekühlt worden war. Während der Lagerungszeit nach der Bestrahlung wurden die Proben entweder mit flüssiger Luft oder mit fester Kohlensäure gekühlt, um das Ausheilen der Zwischengitteratome zu verhindern. Die Suszeptibilitätsmessungen wurden mit der von GERSTNER⁴ beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Abb. 1 zeigt die gemessenen Relaxationszeiten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur. Die offenen Quadrate wurden am reaktorbestrahlten Mate-

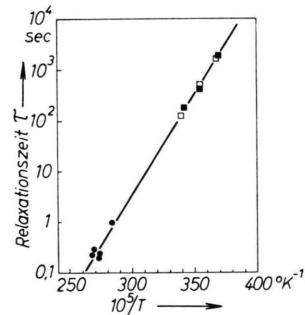


Abb. 1. Die Relaxationszeit (in logarithmischer Auftragung) als Funktion der reziproken absoluten Temperatur T . ●: innere Reibung nach plastischer Verformung. ■: magnetische Nachwirkung nach plastischer Verformung. □: magnetische Nachwirkung nach Neutronenbestrahlung.

rial durch die ferromagnetische Nachwirkung gemessen. Außerdem haben wir die z. Tl. schon mitgeteilten Messungen mit dem Torsionspendel an plastisch verformten Proben¹ (volle Kreise) und Desakkommotionsmessungen an verformten Proben^{**} (volle Quadrate) mit eingetragen. Wie man sieht, gehorchen die Messungen nach Verformung und nach Bestrahlung einem gemeinsamen

¹ A. SEEGER, P. SCHILLER u. H. KRONMÜLLER, Phil. Mag. 5, im Druck.

² H. B. HUNTINGTON u. F. SEITZ, Phys. Rev. 61, 315 [1942].

³ Der entsprechende Nachwirkungseffekt als Folge der SNOEK-Relaxation der Kohlenstoffatome im α -Fe ist als Richternachwirkung bekannt.

⁴ A. SEEGER, E. MANN u. R. v. JAN, Veröffentlichung demnächst.

^{**} D. GERSTNER, Dissertation, Stuttgart 1960.

** Die eingetragenen Meßpunkte stammen von H. JÄGER und sind neueren Datums als die früher¹ mitgeteilten.