

## Zur Frage der chemischen Bindung in Kristallen mit $\text{DO}_3\text{-(BiF}_3\text{)-Struktur}$

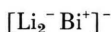
Von O. G. FOLBERTH

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG,  
Erlangen

(Z. Naturforsch. **15 a**, 739–740 [1960]; eingegangen am 6. Juli 1960)

Ausgehend vom  $\text{CaF}_2$  werden von KREBS<sup>1</sup> die Bindungsverhältnisse im  $\text{BiF}_3$  behandelt. Er möchte dieses als ein einfach positiv geladenes Teilgitter  $[\text{Bi}^{3+}\text{F}_2^-]^+$  mit  $\text{CaF}_2$ -Struktur aufgefaßt wissen, in dessen Oktaederlücken zusätzliche  $\text{F}^-$ -Ionen eingelagert sind. Ähnlich wird dann auch die analoge Verbindung  $\text{Li}_3\text{Bi}$  behandelt<sup>2</sup>, die im selben Gittertyp kristallisiert, nur daß hier Bi als Anion fungiert. Danach kann man das  $\text{Li}_3\text{Bi}$  als ein Gerüst  $[\text{Li}_2^+\text{Bi}^{3-}]^-$  mit Anti-Flußpat-Struktur und in die Oktaederlücken eingelagerten  $\text{Li}^+$ -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  $\text{Li}_3\text{Bi}$ -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  $[\text{Li}_2\text{Bi}]^-$ -„Gerüst“ und in ein „eingelagertes, kompensierendes Gitter“ aus  $\text{Li}^+$ -Ionen führt aber zu Mißverständnissen, wenn man für das Gerüst die covalente Schreibweise<sup>3</sup>



verwendet<sup>4, 5</sup>. Hierbei werden den beiden strukturell verschiedenen Li-Lagen entgegengesetzte formale Ladungen zugeschrieben:  $\text{Li}^-$  für die Li-Atome in den Tetraederlücken und  $\text{Li}^+$  für die Li-Atome in den Oktaederlücken. Diese Zuordnung erscheint uns jedoch unzumutbar 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.  $\text{DO}_9$ -Typ) ist es für die Verbindungen der Art  $\text{AB}_3$  rein geometrisch nicht möglich, daß alle B-Atome strukturell gleichartig eingebaut werden. Dieses ist auch bei den Verbindungen vom  $\text{DO}_{18}\text{-(Na}_3\text{As)-Typ}$ , in dem die meisten  $\text{A}_3\text{B}^{\text{IV}}$ -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  $\text{DO}_3$ -Typ, zwei strukturell verschiedene  $\text{A}^{\text{I}}$ -Lagen feststellen; in ihrem Abstand zu den nächsten  $\text{B}^{\text{V}}$ -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  $\text{A}^{\text{I}}$ -Lagen erwarten und wird diese auf jeden Fall als positiv gegenüber den  $\text{B}^{\text{V}}$ -Lagen anzu sehen haben.

Der Unterschied zwischen dem  $\text{DO}_{18}$ - und dem  $\text{DO}_3$ -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  $\text{ZnS}$ -Gitter vorfindet. Ob eine  $\text{A}_3\text{B}^{\text{IV}}$ -Verbindung im  $\text{DO}_{18}$ -Typ oder im  $\text{DO}_3$ -Typ kristallisiert, scheint im wesentlichen durch das Verhältnis der Ionenradien bedingt zu sein. Bei einem Radienverhältnis von

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

ist das  $\text{DO}_{18}$ -Gitter stabil, für  $S > 4$  das  $\text{DO}_3$ -Gitter. Das  $\text{Li}_3\text{Sb}$  mit  $S \approx 4$  ist dimorph und kommt in beiden Modifikationen vor. In beiden Gittertypen wird die einfach positive Ladung der  $\text{A}^{\text{I}}$ -Ionen, bzw. die dreifach negative Ladung der  $\text{B}^{\text{V}}$ -Ionen, wie man sie formal in der rein ionogenen Näherung angibt, durch Polarisierung teilweise abgebaut\*, wobei jedoch sämtliche  $\text{A}^{\text{I}}$ -Lagen gegenüber den  $\text{B}^{\text{V}}$ -Lagen weiterhin als positiv geladen anzu sehen sind, ein Faktum, das in der covalenten Schreibweise nicht zum Ausdruck kommt.

Ähnliche Betrachtungen gelten auch für die Verbindung  $\text{Li}_3\text{MgSn}$ , die ebenfalls im  $\text{DO}_3$ -Typ kristallisiert<sup>7</sup>. In dieser Verbindung besetzen die Mg-Atome und die Hälfte der Li-Atome die Tetraederlücken, die restliche Hälfte der Li-Atome die Oktaederlücken. Bezüglich der Ladungsverteilung gelten sinngemäß die vorhin für das  $\text{Li}_3\text{Bi}$  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  $\text{Li}_2\text{MgSn}$  zum  $\text{Ni}_2\text{MgSn}$ ) 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“ ( $\text{L}_2$ ). Man hat es hier mit einem ähnlichen Platzwechsel zu tun, wie er auch bei den im  $\text{Cl}$ -Gitter kristallisierenden  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{V}}$ -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-

<sup>1</sup> H. KREBS, Z. anorg. allg. Chemie **278**, 82 [1955].

<sup>2</sup> H. KREBS, Acta Cryst. **9**, 95 [1956].

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

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

\* Dadurch wird dem teilweise kovalenten Bindungscharakter Rechnung getragen<sup>6</sup>.

<sup>5</sup> J. P. SUCHET, J. Phys. Chem. Solids **12**, 74 [1960].

<sup>6</sup> O. G. FOLBERTH, Z. Naturforsch. **15 a**, 432 [1960].

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

<sup>8</sup> N. NOWOTNY, Z. Metallkde. **1**, 38 [1946].



findet<sup>8</sup>. 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  $\text{DO}_3$ -( $\text{BiF}_3$ )-Strukturen im wesentlichen polarer Natur ist.

Die  $\text{DO}_3$ -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 Desakkommodation 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. Naturforsch. 15 a, 740—741 [1960]; eingegangen am 19. Juli 1960)

An anderer Stelle<sup>1</sup> 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“<sup>2</sup>), 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  $\tau$  ist bestimmt durch die Häufigkeit, mit der die Hanteln unter dem Einfluß thermischer Schwankungen ihre Orientierung ändern können.

Die frühere<sup>1</sup> und die jetzige Untersuchung wurden an Nickel ausgeführt, weil erstens wegen der verhältnismäßig großen Wanderungsenergie der Zwischengitteratome ( $W=1,02$  eV — siehe unten) diese bei Raumtemperatur nur sehr langsam ausheilen und weil zweitens der erwähnte Relaxationseffekt sich als Nachwirkung (Desakkommodation) der ferromagnetischen Suszeptibilität  $\mu$  besonders genau messen läßt\*. Da jedoch theoretische Untersuchungen für Kupfer<sup>3</sup> in guter Übereinstimmung mit den Befunden an Nickel sind (die Wanderungsaktivierungsenergie — gerechnet als Energiedifferenz zwischen der kubisch-symmetrischen Lage und der Hantellage — ergab sich zu  $W \approx 0,6$  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  $nvt = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  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 GERSTNER<sup>4</sup> beschriebenen Apparatur durchgeführt.

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

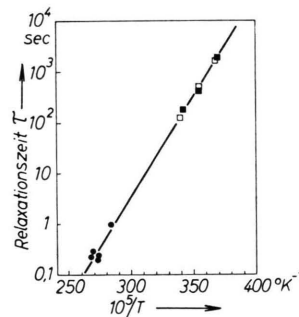


Abb. 1. Die Relaxationszeit (in logarithmischer Auftragung) als Funktion der reziproken absoluten Temperatur  $T$ . ●: innere Reibung nach plastischer Verformung. ■: magnetische Nachwirkung nach plastischer Verformung. □: magnetische Nachwirkung nach Neutronenbestrahlung.

rial durch die ferromagnetische Nachwirkung gemessen. Außerdem haben wir die z. Tl. schon mitgeteilten Messungen mit dem Torsionspendel an plastisch verformten Proben<sup>1</sup> (volle Kreise) und Desakkommodationsmessungen an verformten Proben\*\* (volle Quadrate) mit eingetragen. Wie man sieht, gehorchen die Messungen nach Verformung und nach Bestrahlung einem gemeinsamen

<sup>1</sup> A. SEEGER, P. SCHILLER u. H. KRONMÜLLER, Phil. Mag. 5, im Druck.

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

\* Der entsprechende Nachwirkungseffekt als Folge der SNOEK-Relaxation der Kohlenstoffatome im  $\alpha$ -Fe ist als Richternachwirkung bekannt.

<sup>3</sup> A. SEEGER, E. MANN u. R. V. JAN, Veröffentlichung demnächst.

<sup>4</sup> D. GERSTNER, Dissertation, Stuttgart 1960.

\*\* Die eingetragenen Meßpunkte stammen von H. JÄGER und sind neueren Datums als die früher<sup>1</sup> mitgeteilten.