

Man sollte demnach erwarten, daß man dieselbe chemische Ladung auch aus der Bildungswärme bekommt. Das scheint jedoch für die III–V-Verbindungen, die die beweiskräftigsten wären, nicht zuzutreffen. Man wird sich daher fragen, ob der Autor nicht eine zu ein-

fache Beziehung gesucht hat, und ob die Bildungswärme nicht außer der COULOMB-Energie eine kovalente Energie enthält. Für InSb müßten z. B. die Formeln $\text{In}^{3+}\text{Sb}^{3-}$ und $\text{In}(\text{sp}^3)\text{Sb}(\text{sp}^3)$ (d. h. In^-Sb^+) berücksichtigt werden⁷.

Stellungnahme zu den Anmerkungen von J. P. Suchet
über den Artikel von H. Gutbier:

„Über den Zusammenhang zwischen effektiver
Atomladung und Bildungswärme
einer Verbindung“

H. GUTBIER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG,
Erlangen

(Z. Naturforsch. **20 a**, 744 [1965]; eingegangen am 16. April 1965)

Aus der Tabelle der oben zitierten Arbeit¹ geht hervor, daß die aus der Bildungswärme ΔH_B ermittelten effektiven Atomladungen im allgemeinen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten nach der Grenzstrukturmethode² sind. Bei einigen III–V-Verbindungen, wie InSb, GaSb und GaAs, ist die Übereinstimmung allerdings nicht gut. Wenn auch nicht einzusehen ist, weshalb nach SUCHETS³ Meinung speziell die III–V-Verbindungen ein besonders beweisfähiger Prüfstein für die ΔH_B -Methode sein sollten, so ist diese Unstimmigkeit doch unbefriedigend.

Nachdem nun die Arbeit von KIMMEL⁴ über die Grenzstrukturmethode in vollem Umfang vorliegt, ist auch die Ursache der Unstimmigkeit zu erkennen. Bei der Verknüpfung der Bildungswärme mit der effektiven Ladung ε gemäß

$$\Delta H_B/z' = (\varepsilon/z)^2 \cdot 1/d \quad (1)$$

wurde nur *ein* ionogener Bindungszustand berücksichtigt¹. Der Tab. 1 der Arbeit von KIMMEL ist zu entnehmen, daß im allgemeinen diese Vereinfachung zulässig ist. Bei einigen III–V-Verbindungen liefert jedoch nicht nur der ionogene Zustand $\text{A}^{3+}\text{B}^{3-}$, sondern auch der antiionogene Zustand $\text{A}^{3-}\text{B}^{3+}$ merkliche Beiträge zur effektiven Ladung⁴. In diesem Fall müßte obige Beziehung bei gleicher Grundkonzeption wie folgt erweitert werden:

$$\Delta H_B/z = (1/d) [(\varepsilon_1/z)^2 + (\varepsilon_2/z)^2], \quad (2)$$

wo ε_1 und ε_2 die den beiden Ionenzuständen zuzuordnenden Teilladungen darstellen.

Zur Überprüfung dieser Beziehung setzen wir sinngemäß $\varepsilon_1/z = e w_1$ und $\varepsilon_2/z = e w_2$, wo w_1 und w_2 nach KIMMEL die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten

der Ionenzustände darstellen. Aus der Beziehung (2) erhält man dann mit den bei KIMMEL angegebenen Werten für w_1 und w_2 die in Abb. 1 aufgeführten Werte für ΔH_B , denen die gemessenen Werte gegenübergestellt sind.

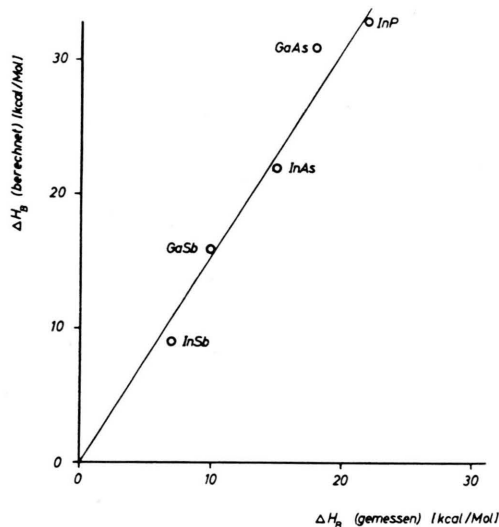


Abb. 1. Vergleich von gemessener und nach (2) berechneter Bildungswärme einiger III–V-Verbindungen.

Abgesehen von einem noch nicht geklärten systematischen Unterschied zwischen beiden Wertegruppen – eine Diskussion dieses Punktes würde hier zu weit führen – ist die Übereinstimmung in diesem Zusammenhang als befriedigend zu bezeichnen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die hier angegebene direkte Verknüpfung zwischen Bildungswärme und effektiver (chemischer) Atomladung im Prinzip auch bei den III–V-Verbindungen Gültigkeit hat. Bei der numerischen Anwendung ist die früher angegebene Beziehung (1) in dieser Form jedoch auf Verbindungen beschränkt, bei denen im wesentlichen nur *ein* ionogener Bindungszustand einen merklichen Beitrag zur Gesamtenergie des Systems liefert, was erfahrungsgemäß – mit Ausnahme einiger III–V-Verbindungen – auch der Fall zu sein scheint.

¹ H. GUTBIER, Z. Naturforsch. **19 a**, 1154 [1964].

² H. KIMMEL, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Erlangen 1963; Physikal. Verhandl. **14**, 133 [1963].

³ J. P. SUCHET, Z. Naturforsch. **20 a**, 743 [1965], voranstehend.

⁴ H. KIMMEL, Z. Naturforsch. **20 a**, 359 [1965].

