

Übergänge zwischen Metall- und Ionenbindung am Beispiel der Silicide der Alkali- und Erdalkalimetalle

Von Herbert Schäfer^[*]

Die intermetallischen Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit Silicium lassen sich nach den beobachteten Strukturprinzipien in drei Gruppen einteilen.

a) Die Mehrzahl dieser Silicide paßt in das Konzept von Klemm und Busmann. In dieser Betrachtungsweise gibt bei

der in Analogie zu den Gashydraten $8 \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $11 \cdot 136 \text{ H}_2\text{O}$ beschrieben werden kann, wobei die Siliciumatome die Lagen der Wassermoleküle einnehmen. Die Erdalkalimetallatome sind in käfigartigen Hohlräumen (pentagonale Dodekaederlücken, Vierzehnflächnerlücken, Sechzehnflächnerlücken) verteilt.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 14. Mai 1970] [VB 254]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Schäfer

Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] VEK = Valenzelektronenkonzentration.

Tabelle 1. Silicide der Alkali- und Erdalkalimetalle, die sich nach ihrer Struktur ionisch formulieren lassen.

	formale Ladung am Si-Atom nach der Bruttoformel	Entsprechend Element der	Bauprinzip des Siliciumteilgitters
NaSi, KSi, RbSi CsSi, BaSi ₂	Si ¹⁻	V. Gruppe	Si ₄ -Tetraeder \trianglelefteq P ₄ -Tetraedern im weißen P
CaSi ₂ Ca _{0.9} Sr _{0.1} Si ₂ Ca _{0.5} Sr _{0.5} Si ₂	Si ¹⁻	V. Gruppe	gewellte Sechseckschichten \trianglelefteq grauem As
SrSi ₂	Si ¹⁻	V. Gruppe	Raumnetzverband aus dreibindigen Si-Atomen
CaSi, SrSi, BaSi	Si ²⁻	VI. Gruppe	unendliche Zickzackketten \trianglelefteq Se
Li ₂ Si	Si ²⁻	VI. Gruppe	Si ₂ -Hanteln \trianglelefteq O ₂
Mg ₂ Si	Si ⁴⁻	VIII. Gruppe	anti-CaF ₂ -Typ
Ca ₂ Si, CaMgSi SrMgSi	Si ⁴⁻	VIII. Gruppe	anti-PbCl ₂ -Typ
BaMgSi	Si ⁴⁻	VIII. Gruppe	anti-PbFCl-Typ
Li ₂ BaSi	Si ⁴⁻	VIII. Gruppe	eigener Strukturtyp
Li ₇ Si ₂ (2 Li ₄ Si + Li ₆ Si ₂) Ba ₃ Si ₃ , Sr ₃ Si ₃ Ca ₃ Si ₃ (A ₂ Si + A ₃ Si ₂)	Si ^{3.5-} (2 Si ⁴⁻ + Si ₂ ⁶⁻) Si ^{3.33-} (Si ⁴⁻ + Si ₂ ⁶⁻)	VII. u. VIII. Gruppe	„isolierte“ Si-Atome und Si ₂ -Hanteln (\trianglelefteq Cl ₂ -Hanteln)
Ba ₃ Si ₄ (BaSi ₂ + 2 BaSi)	Si ^{1.5-} (Si ¹⁻ + Si ²⁻)		isolierte Si ₄ -Baucinheit aus zwei- und dreibindigen Si-Atomen
Ca _{0.5} Sr _{2.5} Si ₄ [(Sr, Ca)Si ₂ + (Sr, Ca)Si] Sr ₄ Si ₇ (3 SrSi ₂ + SrSi)	Si ^{1.5-} (Si ¹⁻ + Si ²⁻) Si ^{1.14-} (6 Si ¹⁻ + Si ²⁻)	V. u. VI. Gruppe	eindimensionales Sechseckband aus zwei- und dreibindigen Si-Atomen Raumnetzverband aus zwei- und dreibindigen Si-Atomen

formal ionischer Formulierung das unedle Metall Elektronen an den edleren Legierungspartner, den „Anionenbildner“, ab. In den hier behandelten Phasen ist das Silicium dieser Elektronenacceptor. Mit der dadurch erreichten Außenelektronenzahl N werden im Anionenteilgitter von den Siliciumatomen soviele Bindungen betätigt wie der $(8 - N)$ -Regel entsprechen. In den Verbindungen mit gebrochener Ladungszahl am Siliciumatom ist diese stöchiometriegerecht in die nächstliegenden ganzzahligen Werte aufzuteilen (Tabelle 1).

b) Die alkali- oder erdalkalimetallreichsten Verbindungen bilden Metallgitter aus. Li₁₀Si₃ und Li₂₂Si₅ entsprechen nach Strukturtyp (kubisch, γ -Messingtyp) und VEK^[1] (21:12.4; 21:13.5) den Hume-Rothery-Phasen. Im Ca₇Si, Sr₇Si und Ba₇Si liegt eine kubisch dichteste Packung der Erdalkalimetallatome vor.

c) Die Siliciumatome im K₈Si₄₆, Na₈Si₄₆ sowie im Na₁₁Si₁₃₆ sind tetraedrisch von gleichen Nachbarn wie im Element selbst umgeben. Es wird ein Raumnetzverband ausgebildet,

Transferwege bei der heterogenen Katalyse

Von John Happel^[*]

Die Transfersgeschwindigkeit von Atomen ist eine nützliche Angabe zur Charakterisierung heterogen katalysierter Reaktionen. Derartige Transfersgeschwindigkeiten können unter Verwendung von Isotopen gemessen werden. Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich mit diesen Werten leichter als früher entwickeln, als man auf Netto-Reaktionsgeschwindigkeiten molekularer Spezies angewiesen war.

Den Atomen in einem Molekül stehen mehrere Transferwege offen; jeder besteht aus einer ununterbrochenen Reihe mechanistischer Schritte, wobei ein gegebenes Atom sich von einem ausgewählten Reaktanden zu einem ausgewählten Produkt bewegen kann und umgekehrt. Wenn wir annehmen, daß ein stationärer Zustand erreicht wird, so lassen sich einfache Gleichgewichte formulieren, aus denen