

Eine Beschreibung komplexer anorganischer Kristallstrukturen

Von Sten Andersson*

Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

Strukturen beschreiben heißt auch Chemie beschreiben. Eine Strukturbeschreibung sollte einfach sein und dennoch die Wege zum Verständnis auch komplexer Strukturen und ihrer Eigenschaften eröffnen. Solche Zusammenhänge gewinnt man bei der Diskussion von Strukturen im Modell sich durchdringender Teilstrukturen und bei der Anwendung von Symmetrioperationen auf ganze Strukturbereiche. Übergangsbereiche zwischen sich durchdringenden Teilstrukturen können als periodische Minimalflächen approximiert werden. Chemische Reaktionen, z. B. beim Ionenaustausch, bei der heterogenen Katalyse oder bei molekularen Trennungen in Zeolithen, werden an solchen Minimalflächen ablaufen.

1. Einführung

Strukturen beschreiben heißt Chemie beschreiben! Aber, was ist Chemie? Wir zerlegen oder gliedern Verbindungen – seien sie Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe – in Elektronen, Atome, Moleküle, Polyionen, Phasen, Baugruppen oder andere Einheiten. Für solche Analysen kann man sich z. B. der Quantenphysik, der Beugungsmethoden oder auch schlicht der Chemie bedienen. Nach erfolgreicher Analyse wird man alle Teile durch eine Synthese wieder zusammenzufügen versuchen. Wenn wir etwas von einer Struktur und von den dort wirkenden Kräften verstanden zu haben glauben, dann werden wir auch Voraussagen über das Verhalten verschiedener Kombinationen dieser Stoffe unter verschiedenen Bedingungen von z. B. Temperatur und Druck versuchen.

Feste Stoffe sind im allgemeinen kristallin, haben also periodische Strukturen. Je größer allerdings die Repetitionslänge einer Struktur ist, um so schwieriger wird deren Beschreibung. Die wirklich großen komplizierten Struktu-

ren entziehen sich noch weitgehend unserem Verständnis, und ihre Existenz können wir schon gar nicht erklären. Eine passende Beschreibung läßt uns jedoch manchmal meinen, wir verstünden eine Struktur, verstünden, wie sie sich bildet, und worauf ihre Eigenschaften zurückzuführen sind.

Anläßlich des 85. Geburtstages von *Wilhelm Klemm* erschien kürzlich in dieser Zeitschrift eine Reihe von Fortschrittsberichten, in denen *von Schnering, Simon, Hoppe* und *Bronger* ihre Methoden zur Beschreibung von Kristallstrukturen darlegten^[1–4]. Offensichtlich sind diese Beschreibungen durch die gemeinsame Zeit der Autoren in Münster geprägt und auch stark beeinflusst durch die sich damals bei *Harald Schäfer* entwickelnde Chemie der Clusterverbindungen. Ein anderes Konzept zur Beschreibung von Strukturen, das Konzept der „Eingenisteten Polyeder“ (nested polyhedra), wurde von *Parthé* entworfen, um komplexe kubische Strukturen in einfacher Form zu erfassen^[5]. Es gibt sicherlich viele Wege zur Beschreibung einer Struktur, und man kann heute kaum entscheiden, ob der eine besser ist als der andere.

Was wir aber von einer Strukturbeschreibung erwarten, ist unumstritten:

[*] Prof. Dr. S. Andersson
Organisk Kemi 2, Kemikentrum
Box 740, S-22007 Lund (Schweden)

1. Eine Strukturbeschreibung sollte einfach sein, und sie sollte möglichst viele Beziehungen zu anderen Strukturen aufzeigen.
2. Sie sollte die Erklärung von Diffusionsvorgängen und Reaktionsmechanismen ermöglichen.
3. Sie sollte physikalische Eigenschaften verständlich machen, z. B. Leitfähigkeit und Härte.
4. Sie sollte uns bei der Interpretation hochaufgelöster elektronenmikroskopischer Gitterabbildungen helfen, und dies bedeutet häufig den Versuch, auch die Defektstruktur eines Kristalls zu verstehen.

Eine Strukturbeschreibung sollte uns mit vielen Ideen und Assoziationen versorgen. Dies ist unter anderem der Inhalt der ersten Forderung. Die Beschreibung sollte aber darüber hinaus die Anwendung der Birkhoff'schen Beziehung für das ästhetische Maß ermöglichen^[6]:

$$M = \frac{O}{C}$$

wobei etwa der Zähler O die Elemente von Ideen und Assoziationen (z. B. Ordnungsbeziehungen) enthält und der Nenner C etwa die Komplexität bedeutet, die z. B. bei einem Polygon durch die Anzahl seiner Seiten gegeben sein kann. Um es ganz einfach auszudrücken: Eine Strukturbeschreibung sollte schön sein. Wadsley und ich verwendeten deshalb bei der Suche nach den großen Blockstrukturen der Nioboxide zur Bewertung unserer Strukturmodelle zwei Kriterien: die chemische Formel und die Schönheit^[7]. Wir erinnerten uns damals einer alten Definition von Schönheit als „etwas, das uns in der kürzesten Zeit die größte Anzahl von Ideen gibt“ (*Hemsterhuis*).

2. Einfache Strukturen

Eine komplexe Struktur sei aus ganz einfachen Strukturen aufgebaut, dies ist die Grundidee^[28]. Welches sind nun solche einfachen Strukturen, und wie kann man sie zu einer komplexen Struktur zusammenfügen? Der vorliegende Fortschrittsbericht wird dies darlegen.

Zunächst beschreiben wir einfache Strukturen. Solche sind z. B. die hexagonal dichte Packung von Atomen (hcp), die kubisch dichte Packung (ccp), die kubisch-raumzentrierte Packung (bcc), die hexagonal primitive (hp), die kubisch primitive (cp) oder einfach auch eine primitive Packung niedriger Symmetrie (Fig. 1).

Zwei einfache und identische Strukturen können sich durchdringen und somit eine neue Struktur aufbauen (Fig. 1). Beispiele hierfür sind NaCl, Diamant und $Mg_3Cr_2Al_{18}$. Auch drei einfache und identische Strukturen können sich gegenseitig zu einer Struktur durchdringen. Dies läßt sich mit dem Konzept der Stabpackungen^[8] besonders anschaulich zeigen: Die Legierung Cr_3Si bildet die sogenannte A15-Struktur, in der unendliche Cr-Ketten mit kurzen Metall-Metall-Abständen in drei zueinander senkrechten Richtungen verlaufen. Man erklärt mit dieser Besonderheit auch das Auftreten vieler Supraleiter in diesem Strukturtyp, z. B. Nb_3Sn und Nb_3Ge . Stellen wir die unendlichen Ketten mit den kurzen Metall-Metall-Abständen als Stäbe dar, so entsteht die einfache kubische A15-Struktur

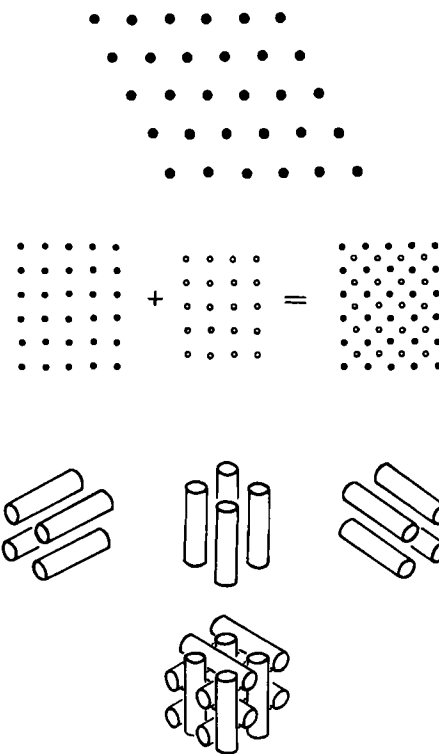


Fig. 1. Oben: Eine einfache Struktur. – Mitte: Zwei sich durchdringende einfache Strukturen. – Unten: Drei sich durchdringende einfache Strukturen bilden die Cr_3Si -Struktur (A15-Typ).

tur bei der gegenseitigen Durchdringung von drei zueinander orthogonalen Stabpackungen mit jeweils quadratischem Raster (Fig. 1).

Die Struktur von Granat [$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$] ist ein Beispiel für vier sich durchdringende einfache und identische Strukturen (Fig. 2). In diesem Fall bildet jede der einfachen Strukturen eine Stabpackung mit hexagonalem Raster. Jeder Stab wird dabei aus einer Folge aufgefüllter Oktaeder und leerer trigonaler Prismen unter Verwendung sämtlicher Sauerstoffatome – diese besetzen die Eckpunkte der genannten Polyeder – aufgebaut. In den Lücken zwischen den sich durchdringenden Stabpackungen werden durch die Sauerstoffatome benachbarter Stäbe sowohl Tetraeder als auch deformierte Würfel erzeugt. Letztere sind

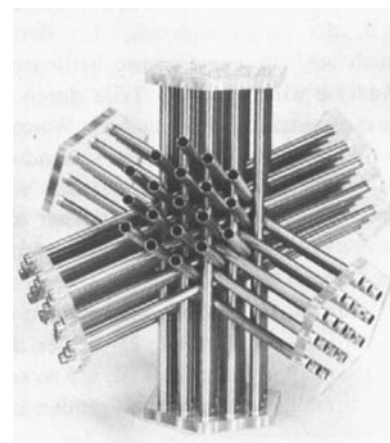


Fig. 2. Vier sich durchdringende einfache Strukturen bilden die Granat-Struktur.

durch die größeren Kationen aufgefüllt. Die gleiche Struktur weist auch die Legierung Th_4Bi auf, wobei sämtliche Th-Atome die Positionen der O-Atome der Granat-Struktur besetzen und die Bi-Atome sich in den Lücken der Stabpackung auf den Positionen der großen Kationen der Granat-Struktur befinden.

Die Struktur von ReO_3 entsteht bei der Durchdringung zweier einfacher, aber unterschiedlicher Strukturen (Fig. 3). Ein anderes Beispiel ist der NiAs-Typ, in welchem sich eine hcp-Struktur von Arsenatomen und eine hp-Struktur von Nickelatomen gegenseitig durchdringen. Wie zuvor erwähnt, bilden die Chromatome in Cr_3Si drei sich durchdringende identische Stabpackungen; die Siliciumatome dieser Verbindung bilden ihrerseits eine bcc-Struktur, die zusätzlich die Stabstruktur der Chromatome durchdringt. Eine Oktaederstruktur aus Wolframatomaten und eine Tetraederstruktur aus Eisenatomen durchdringen sich schließlich beim Aufbau der $\text{W}_3\text{Fe}_3\text{C}$ -Struktur (Fig. 5); die Kohlenstoffatome in den Zentren der W_6 -Oktaeder bilden hier noch eine dritte Teilstruktur, welche mit derjenigen der Zinkatome in MgZn_2 und derjenigen der Sauerstoffatome in Cristobalit identisch ist.

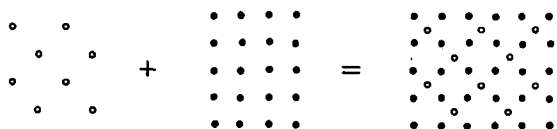


Fig. 3. Zwei verschiedene Strukturen durchdringen sich.

Viele andere Beispiele dieser Art könnte man hier nennen, und es läßt sich eine Reihe weiterer Beziehungen zwischen solchen einfachen Strukturen aufzeigen, auf die hier nicht eingegangen werden soll. Nur eines sei noch hervorgehoben: Aus einer einfachen Struktur können viele andere einfache Strukturen durch kleine Verschiebungen der Atome erzeugt werden. In Arbeiten von *Bärnighausen*^[9] findet man sehr schöne Beispiele für solche topologischen Vorgänge.

3. Komplexe Strukturen

„Isometrien gehören zu unserem Alltag. Gehst Du geradeaus, führst Du eine Translation aus, biegst Du um die Ecke, eine Rotation. Erklimmst Du eine Wendeltreppe, führst Du eine Schraubung aus. Die Transformation, welche Dich und Dein Spiegelbild ineinander überführt, ist eine Reflexion. Du kannst Dir leicht überlegen, wie diese Operationen zu einer Drehspiegelung oder einer Gleitspiegelung zusammengesetzt werden können“ (aus *Coexters* Introduction to Geometry). Ersetzen wir das „Du“ durch einen mathematischen Punkt, dann beschreiben wir gerade die Symmetrioperationen, welche im dreidimensionalen Raum die 230 Raumgruppen ergeben. Verwenden wir aber ganze Bausteine aus vielen Atomen – sie können Teile einfacher Strukturen sein – dann sind es die analogen Symmetrioperationen, welche die komplexen Strukturen aus diesen Bausteinen zusammenfügen. Die Symmetrioperationen der Raumgruppen lassen alle interatomaren Abstände und alle Winkel unverändert, und folglich bleiben

auch die Bausteine während der Transformation unverändert erhalten.

Wir nehmen also zur Beschreibung komplexer Strukturen an, daß man diese aus Teilen einfacher Strukturen zusammensetzen kann, und wollen uns dies an einer Reihe von Beispielen verdeutlichen.

4. Parallelverschiebung oder Translation

Figur 4 zeigt, wie aus einer einfachen Struktur (vgl. Fig. 1) durch eine einzige Parallelverschiebung eine komplexe Struktur gebildet wird. Diese Operation, die kristallographische Scherung (crystallographic shear), erzeugt in der neuen Struktur zwei interessante Merkmale: In den Scherebenen treten jetzt Dreiecke von Atomen auf, wobei jedes der drei beteiligten Atome nun fünffach koordiniert ist, und außerdem ist die durch Scherung erreichte komplexe Struktur dichter gepackt als die einfache Struktur. Zwei Beispiele für solche formalen Scherstrukturen sind die der Verbindungen $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ und $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ (Fig. 5). In beiden Fällen ist die einfache Mutterstruktur der ReO_3 -Typ.

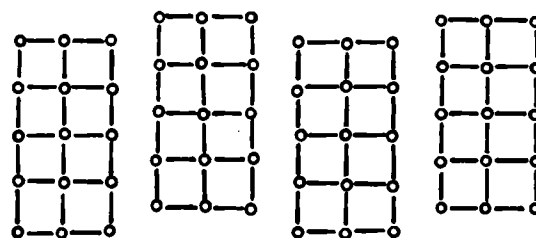
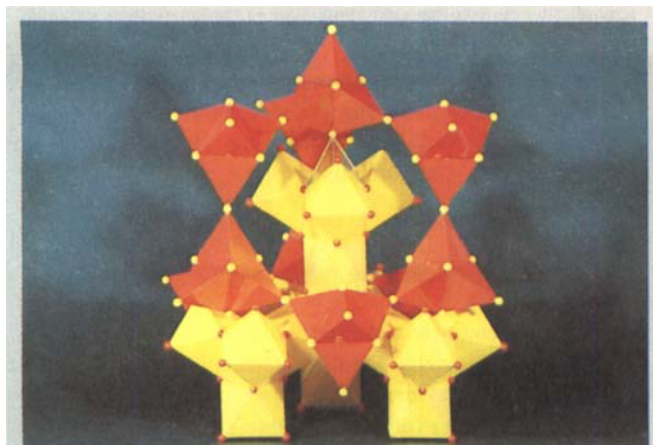


Fig. 4. Scherung durch Parallelverschiebung.

In der Struktur von TiNb_2O_7 (Fig. 5) erkennt man Blöcke der ReO_3 -Struktur mit der Größe von 3×3 Oktaedern, die sich senkrecht zur Bildebene unbegrenzt erstrecken. Die Struktur entsteht formal aus der Mutterstruktur ReO_3 durch eine doppelte Translation oder auch durch eine einfache Translation aus der $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ -Struktur. Ganz ähnlich entsteht die Struktur von $\text{NaNb}_{13}\text{O}_{33}$ durch eine doppelte Translation aus der Mutterstruktur ReO_3 oder durch eine einfache Translation aus der $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ -Struktur (Fig. 5).

In der Struktur von $\text{W}_4\text{Nb}_{26}\text{O}_{77}$ ^[7] treten abwechselnd zwei unterschiedlich große Blöcke der gleichen ReO_3 -Mutterstruktur auf. Diese wichtige Verbindung wurde erstmals von *Reginald Gruehn* in *Schäfers* Laboratorium in Münster hergestellt. $\text{W}_4\text{Nb}_{26}\text{O}_{77}$ kann einfach als eine Struktur beschrieben werden, in der Scheiben der Oxide $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ und $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ miteinander abwechseln. Es handelt sich hier um das erste Beispiel einer Verwachsungs-Verbindung (Intergrowth) oder auch Hybrid-Verbindung (Fig. 6).

Eine Variation der Zusammensetzung einer Verbindung durch zufällige Veränderungen von Blockgrößen oder Scheibenstärken wurde bereits von *David Wadsley* in Melbourne vorausgesagt. Zusammen mit *Sanders* und *Allpress* verwendete er auch als erster die heute weit verbreitete Methode der Gitterabbildungen in einer klassischen Studie über eine Reihe von Nioboxiden^[10]. Ich werde mich stets mit Freude seiner enthusiastischen Briefe erinnern, denen stets neue Gitterabbildungen dieser Oxide mit zufälligen



gen vorstoßen. Dies sei mit einer Studie von *Bovin et al.* an Kristallen von $\text{NaNb}_{13}\text{O}_{33}$ demonstriert^[11]. Blöcke mit der Ausdehnung von 3×5 Oktaedern, ähnlich denen in der Struktur von TiNb_2O_7 (vgl. Fig. 5 unten links), sind hier mit den normalen Blöcken der $\text{NaNb}_{13}\text{O}_{33}$ -Struktur verwachsen (Fig. 7). So wird anschaulich, wie sich der Kristall den Veränderungen der Natrium-Konzentration anzupassen vermag.

Für diesen Typ von Übergangsmetalloxiden ist die hier erläuterte Strukturbeschreibung heute ein anerkanntes Verfahren. Es ist durch Computer-Berechnungen und die hochauflösende Elektronenmikroskopie sowohl theore-

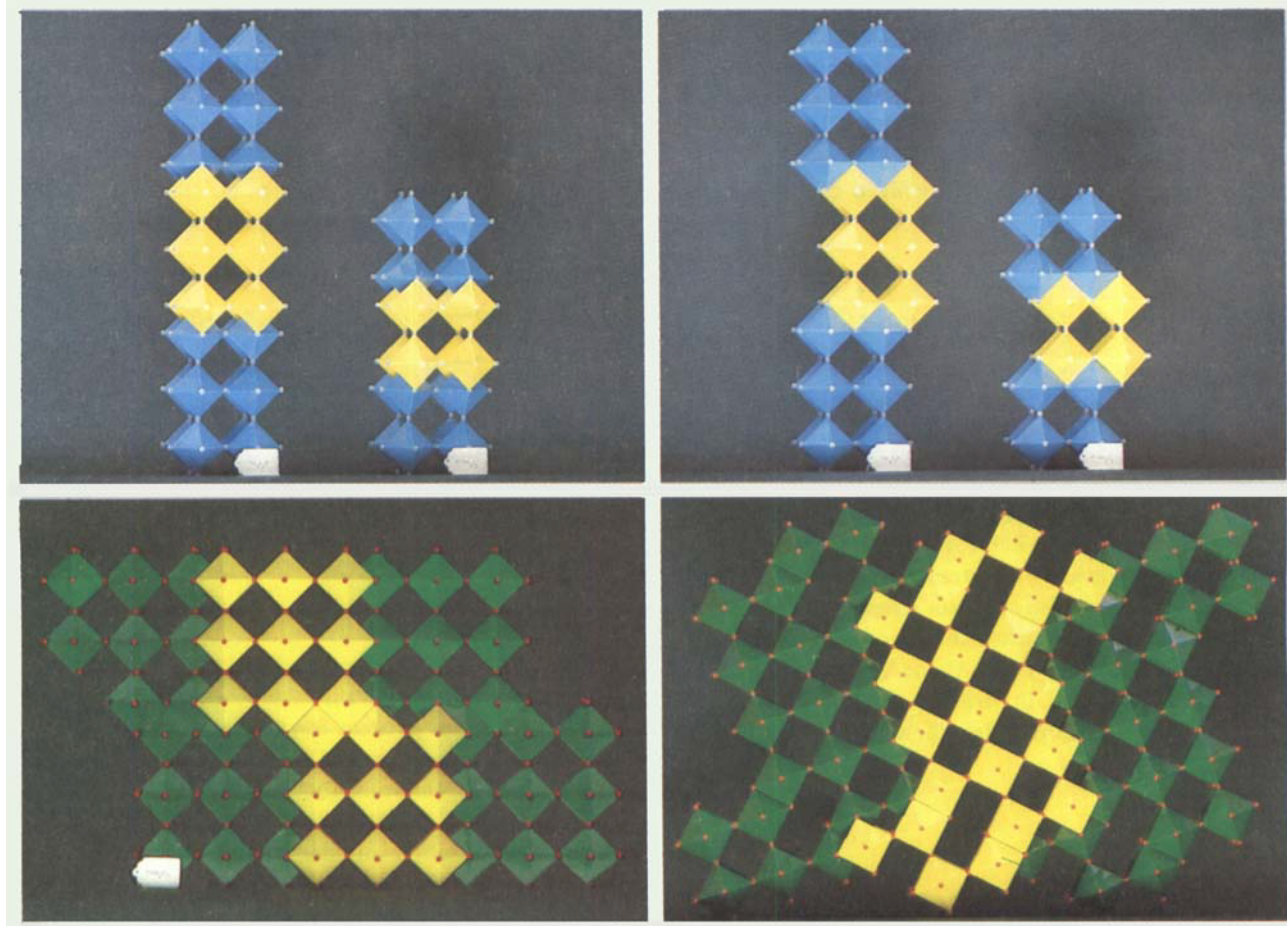


Fig. 5. Oben: Die $\text{W}_3\text{Fe}_3\text{C}$ -Struktur: Die oktaedrische Struktur der Wolframatom (rote Kugeln) mit Kohlenstoff im Zentrum der (gelben) Oktaeder durchdringt die tetraedrische Struktur der Eisenatome (gelbe Kugeln). – Mitte: Zwei Projektionen der Strukturen von $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ (jeweils linke Seite) und von $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ (jeweils rechte Seite). – Unten: Die Strukturen von TiNb_2O_7 (links) und $\text{NaNb}_{13}\text{O}_{33}$ (rechts).

Scherebenen beilagen. Nach seinem unerwarteten Tod haben wir diese Baufehler Wadsley-Defekte genannt, zu Ehren des Mannes, der sie viele Jahre vor ihrer eigentlichen Entdeckung vorausgesagt und erwartet hat. Sie sind, wie man heute weiß, in Mineralen, Metallen und Legierungen häufig zu finden. *Schäfer* hat sehr bald die Bedeutung der grundlegenden Arbeiten *Wadsleys* über die Oxide erkannt, und er unterstützte sie.

Heute sind die Elektronenmikroskope stark verbessert, und man kann fast routinemäßig zu atomaren Auflösun-

tisch als auch experimentell vollständig gesichert. Auch die Strukturen einer großen Anzahl anderer Oxide können mit einfachen Parallelverschiebungen entwickelt werden. Hierzu gibt es bereits Übersichtsartikel^[12].

Die Cr_3Si -Struktur wurde in Abschnitt 2 als eine Stabpackung beschrieben. Sie soll nun noch einmal unter einem anderen Gesichtspunkt betrachtet werden. Die schattierten Bereiche in Figur 8 bestehen aus fünf etwas verzerrten Tetraedern – eine Anordnung, die nach *Schubert* „Tetraederstern“ heißt. Durch die Anwendung einer einfachen

und einer doppelten Scheroperation werden aus der Cr_3Si -Struktur zwei neue, sehr wichtige Strukturtypen erzeugt, nämlich der Zr_4Al_3 -Typ und der CuAl_2 -Typ (Fig. 8). Setzt

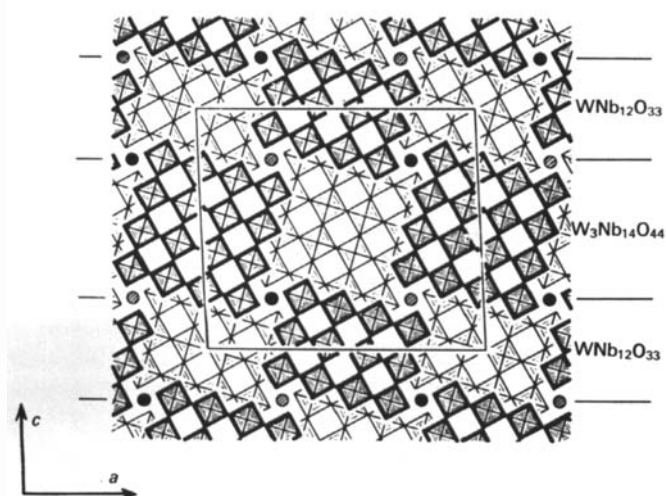


Fig. 6. Die Verwachsungsstruktur von $\text{W}_4\text{Nb}_{26}\text{O}_{77}$ als eine Hybridverbindung der Komponenten $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ und $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$.

man diese Operation fort, dann formen größere Cr_3Si -Be-
reiche auch die Struktur von Mo_3CoSi , die man aber auch
ebenso gut aus der CuAl_2 -Struktur herleiten kann (Fig. 8
unten).

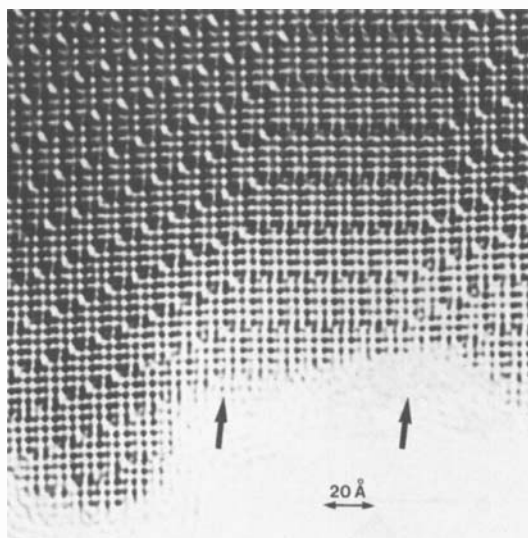


Fig. 7. Hochauflösende Gitterabbildung eines Defektes in einem $\text{NaNb}_{13}\text{O}_{33}$ -Kristall. Man erkennt die Verwachsung der $\text{NaNb}_{13}\text{O}_{33}$ -Struktur mit einer Struktur vom Typ des TiNb_2O_7 (Bereich zwischen den Pfeilen) [11].

Experimentell vollauf bestätigt wird diese Strukturbe-
schreibung durch *Stenbergs* Gitterabbildungen von
 Mo_3CoSi (Fig. 9) [13]. Ein interessanter Aspekt dieser Ope-
rationen ist die Veränderung der eindimensionalen Ketten
der Cr_3Si -Struktur mit den kurzen Metall-Metall-Abstän-
den. Diese bleiben nach der einfachen Translation in zwei
Dimensionen und nach zweifacher Translation nur noch in
einer Dimension erhalten.

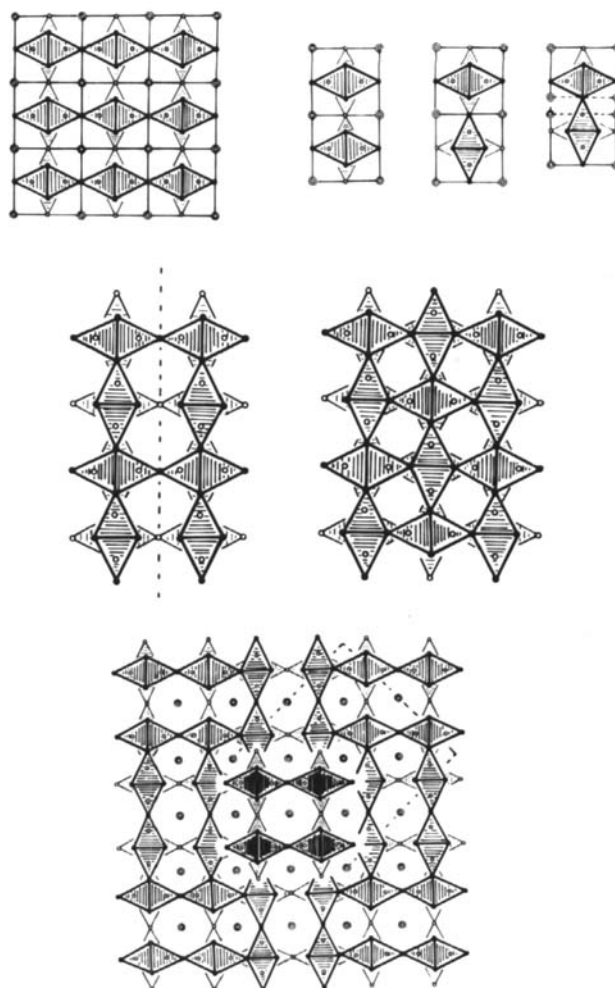


Fig. 8. Oben: Struktur von Cr_3Si (A15-Typ) (links) und Einzelschritte der Scheroperation (rechts) (vgl. Text). – Mitte links: Die Zr_4Al_3 -Struktur (ideali-
siert) entsteht aus der Cr_3Si -Struktur durch eine vertikale Verschiebung jeder zweiten Scheibe, gefolgt von dem Aneinanderfügen der Tetraedersterne. Mitte rechts: Struktur von CuAl_2 ; sie wird durch eine zusätzliche Verschiebung gleicher Art entlang der gestrichelten Linie in Zr_4Al_3 gebildet. (In beiden Fällen sind die Zentralatome nicht gezeichnet.) – Unten: Wird die orthogonale doppelte Scherung nur an jeder zweiten Cr_3Si -Scheibe ausgeführt, so entsteht direkt die Mo_3CoSi -Struktur.

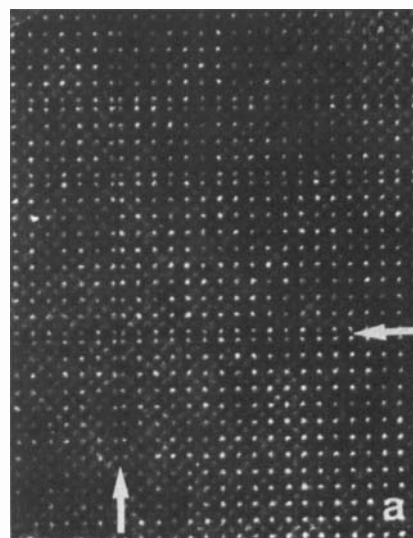


Fig. 9. Hochauflösende Gitterabbildung von Mo_3CoSi . Die hellen Punkte sind die Schwerpunkte der hexagonalen Antiprismen, die schwächeren Punkte entsprechen den quadratischen Antiprismen. Im Schnittpunkt der Pfeilrichtungen ist die Cr_3Si -Struktur gebildet.

5. Reflexion

Figur 10 zeigt die Zwillingsbildung einer hcp-Struktur. Dieser Zwillingsbildung – „Chemical Twinning“ oder auch „Unit Cell Twinning“ genannt^[14a] – liegt eine einfache Spiegelung zugrunde. Die Spiegelung erzeugt in der Zwillings Ebene neue Polyeder, in diesem Fall trigonale Prismen. Als Beispiel wollen wir die Struktur von Zementit Fe_3C ansehen (Fig. 10 und 11). Die Scheiben der hcp-Basisstruktur haben eine Stärke von vier Eisenatomen, und die trigonalen Prismen in den Zwillings Ebenen enthalten die Kohlenstoffatome. Haben die Scheiben abwechselnd eine Stärke von vier oder drei Eisenatomen, so entsteht die Struktur von Fe_5C_2 (Pd_5B_2 -Typ). Eine Variation der chemischen Zusammensetzung kann hier also sehr leicht durch die Veränderung der Blockgröße erreicht werden (Fig. 11), und genau dies wurde kürzlich auch experimentell nachgewiesen^[14b]. Man kennt viele Verbindungen mit der Fe_3C -Struktur, von denen hier drei genannt seien, nämlich SbCl_3 , BiCl_3 und als Besonderheit XeO_3 . Auch ccp-Netze können verzwillingt werden, wobei ebenfalls trigonale Prismen in den Zwillings Ebenen entstehen. Die Strukturen von Re_3B , CaTi_2O_3 und Lillianit ($\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$) sind hierfür Beispiele (Fig. 11). Nach Parthe^[15] kennt man auch chemische Zwillingsbildung bei gemischten hcp- und ccp-Strukturen, beispielsweise bei Sc_3Co und einer der TbNi -Modifikationen.

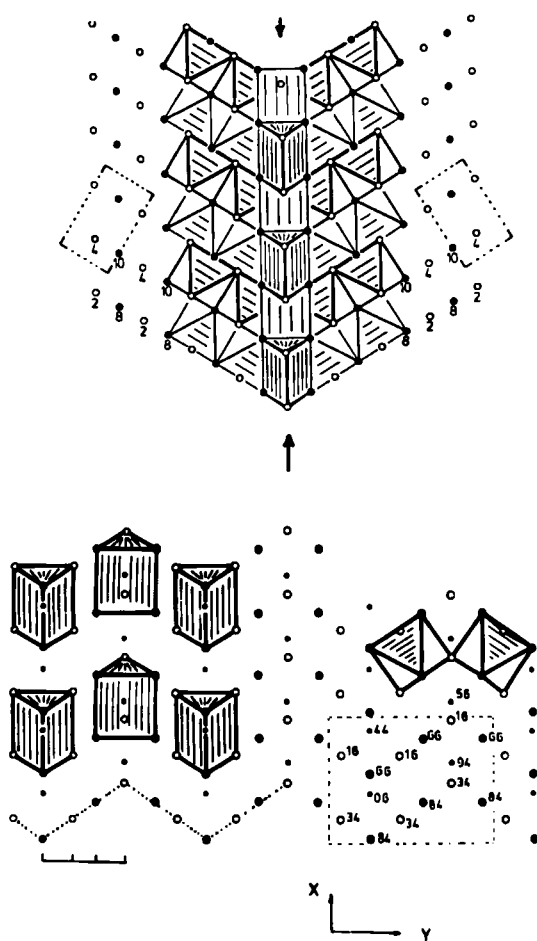


Fig. 10. Oben: Verzwilligung einer hexagonal dichten Packung. (Die Zahlen geben die Höhen in Zwillings an.) Die trigonalen Prismen in der Zwillings Ebene und einige angrenzende Oktaeder sind eingezeichnet. – Unten: Struktur von Fe_3C mit Scheiben einer Stärke von vier Atomlagen (links unten angedeutet).

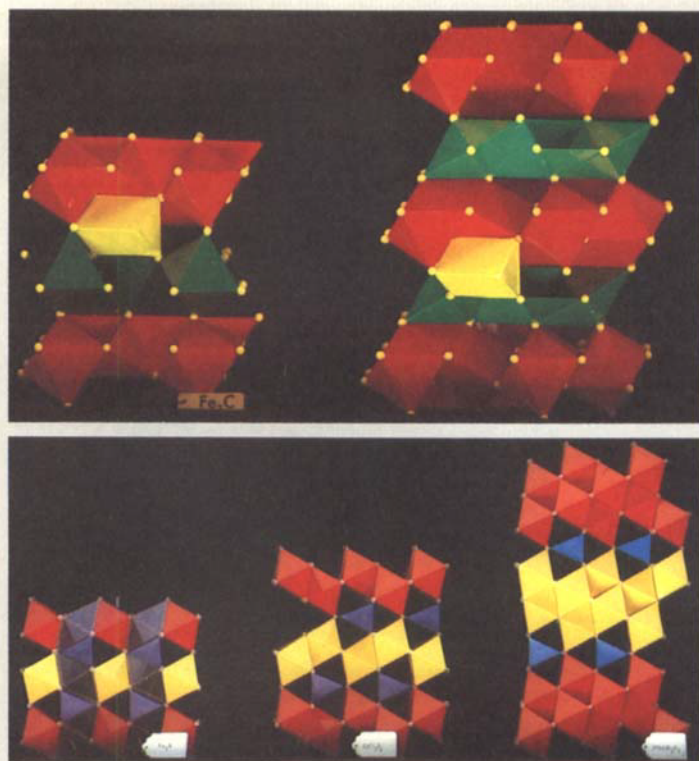


Fig. 11. Oben: Strukturen von Fe_3C und Fe_5C_2 . Die Kohlenstoffatome füllen die gelben trigonalen Prismen zwischen den grünen und roten Scheiben der hcp-Struktur aus Eisenatomen (gelbe Kugeln). Man beachte, daß die grünen Scheiben in Fe_3C (links) stärker sind als in Fe_5C_2 (rechts). – Unten: Strukturen von Re_3B , CaTi_2O_3 und Lillianit (trigonale Prismen = blaue Polyeder).

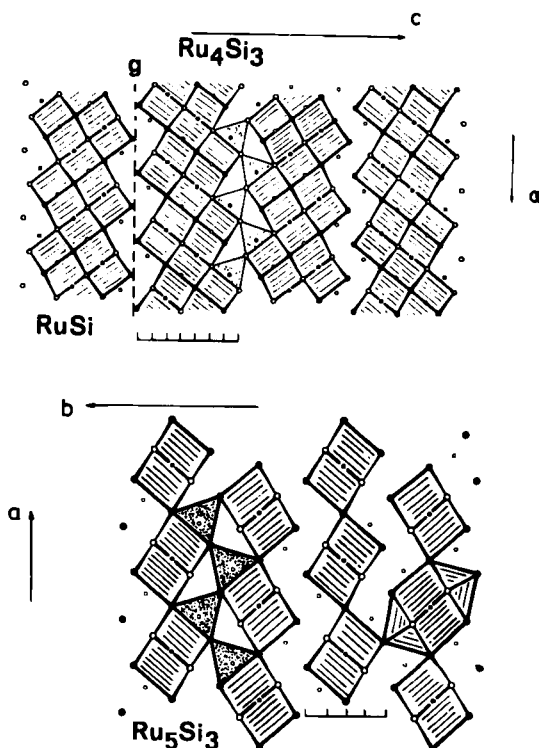


Fig. 12. Oben: Struktur von Ru_4Si_3 , gebildet aus acht Atomlagen der RuSi -Struktur. – Unten: Struktur von Ru_5Si_3 (Rh_3Ge_3), gebildet aus RuSi -Scheiben mit fünf Atomlagen.

Die Struktur von Ru_4Si_3 (Fig. 12) ist ein Beispiel für die Verzwilligung von kubisch primitiven Elementarzellen; Basisstruktur ist RuSi (CsCl-Typ), die Operation eine Gleitspiegelung. Die benachbarte Zwillingschene ist acht Atomlagen entfernt. Rh_5Ge_3 und Ru_5Si_3 entstehen nach dem gleichen Schema, die Scheiben haben aber hier nur eine Stärke von fünf Atomlagen (Fig. 12). In Kristallen dieser Verbindungen wird man Baufehler geradezu erwarten können. Sie sollten sich durch wechselnde Abstände zwischen den Zwillingschbenen bemerkbar machen und konnten auch tatsächlich schon in sehr frühen elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Kristallen von Ru_4Si_3 gefunden werden^[16]. Das Histogramm der verschiedenen Translationslängen zeigt die Größe und Häufigkeit verschiedener RuSi -Blöcke im Kristall von Ru_4Si_3 (Fig. 13).

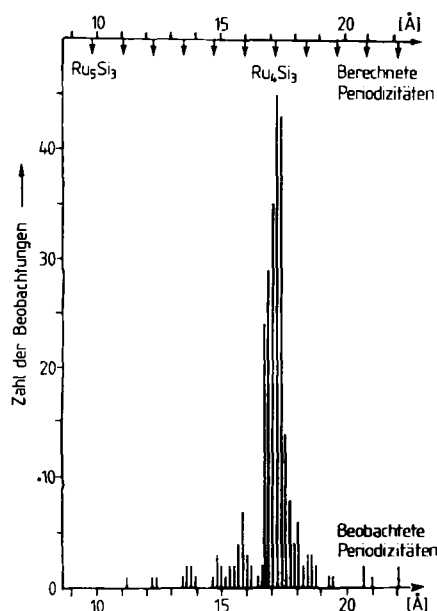


Fig. 13. Häufigkeitsverteilung der c -Achsen in fünf verschiedenen Kristallen von Ru_4Si_3 .

6. Komplexe Parallel-Verwachsungen

Die Struktur der außerordentlich wichtigen Legierung W_6Fe_7 (μ -Phase) kann am besten als eine Verwachsung von Scheiben zweier verschiedener Strukturen, nämlich der von Zr_4Al_3 und der von MgCu_2 , beschrieben werden (Fig. 14). Auch hier liegt das Auftreten von Fehlernordnungen nahe, da die beiden verschiedenen Scheibentypen in Stärke und Orientierung variieren können. Genau dies wurde durch Elektronenbeugung nachgewiesen^[17]. Die Struktur der μ -Phase ist mit mindestens drei weiteren Strukturen eng verknüpft, die aus ihr durch Scherung und Verzwilligung hervorgehen.

Die Kristallstruktur von Ta_6S ist ein weiteres spektakuläres Beispiel für eine Verwachsung (Fig. 14). Scheiben vom Zr_4Al_3 -Typ sind mit Scheiben vom Fe_3C_2 -Typ verwachsen und bilden so die Ta_6S -Struktur. Die Tantalatome besetzen die Positionen von Fe, Zr und Al, und die Schwefelatome befinden sich in den trigonalen Prismen auf den Positionen der Kohlenstoffatome von Fe_3C_2 .

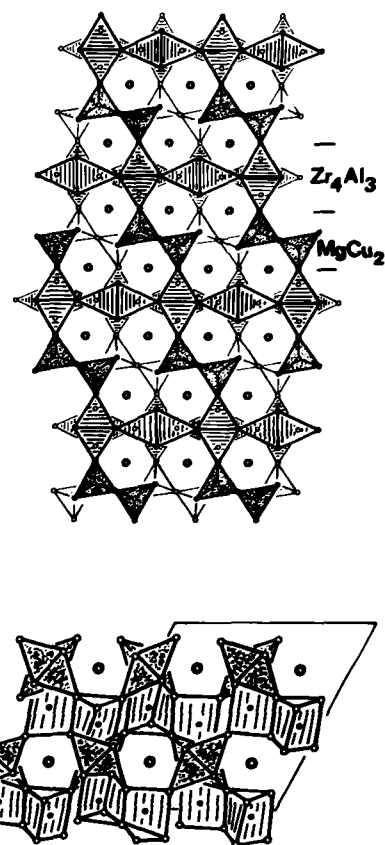


Fig. 14. Oben: Struktur von W_6Fe_7 mit den Scheiben aus Zr_4Al_3 - und MgCu_2 -Struktur. – Unten: Struktur von Ta_6S mit den Scheiben aus Zr_4Al_3 - und Fe_3C_2 -Struktur.

7. Reflexion mit Parallelverschiebung

Wir haben bereits in Abschnitt 5 ein Beispiel für diese sehr häufig anzutreffende kombinierte Operation (Gleitspiegelung) kennengelernt. Ein anderes Beispiel ist die Struktur der M -Phase ($\text{Nb}_{48}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{13}$), die exakt aus der Struktur der μ -Phase durch Zwillingsbildung und Scherung hergeleitet werden kann (Fig. 15). Verstärkt man die Scheiben der μ -Phase, so erhält man eine hypothetische Struktur, und mit dünneren Scheiben gelangt man zur FeSiW_2 -Struktur (Fig. 15). Werden diese Operationen durch zusätzliche Scherungen fortgesetzt, so erhält man die Melilith-Struktur ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). Auch diese Beschreibung hat eine ausgezeichnete experimentelle Bestätigung durch Stenbergs elektronenmikroskopische Untersuchungen erfahren. Figur 16 zeigt einen Teil eines Kristalls der M -Phase, in dem man große Bereiche der μ -Phase erkennt, genau der Beschreibung entsprechend gesichert und verzwilligt^[18].

8. Cyclische Operationen

Figur 17 gibt für diese Operationen ein einfaches Beispiel, nämlich die Erzeugung der Struktur der tetragonalen Bronzen durch eine cyclische Zwillingsoperation aus der ReO_3 -Struktur. Ein ausgedehnter Bereich der Bronzestruktur ist im Zentrum zu erkennen; das zentrale Oktaeder ist durch die cyclische Operation vorgebildet und wurde le-

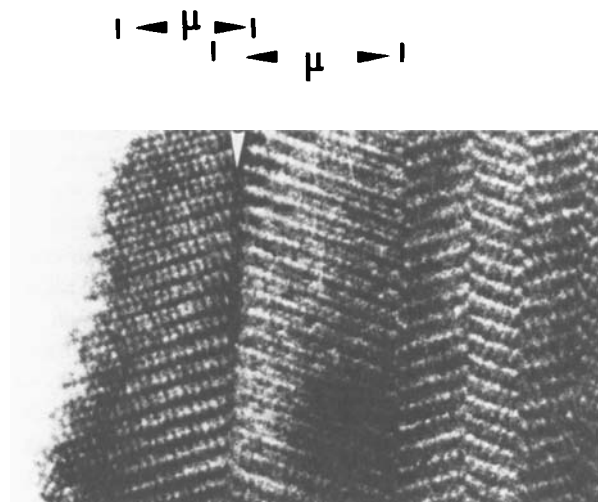
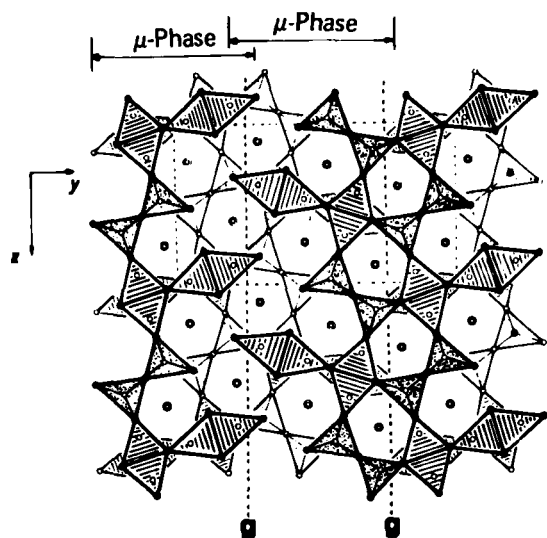


Fig. 16. Hochaufgelöste Gitterabbildung eines Kristalls der M-Phase. Die großen Bereiche der μ -Phase sind angedeutet. Der Pfeil markiert eine Gleit-spiegelebene.

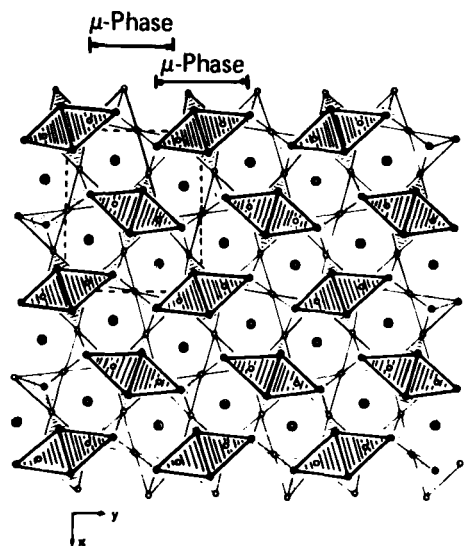
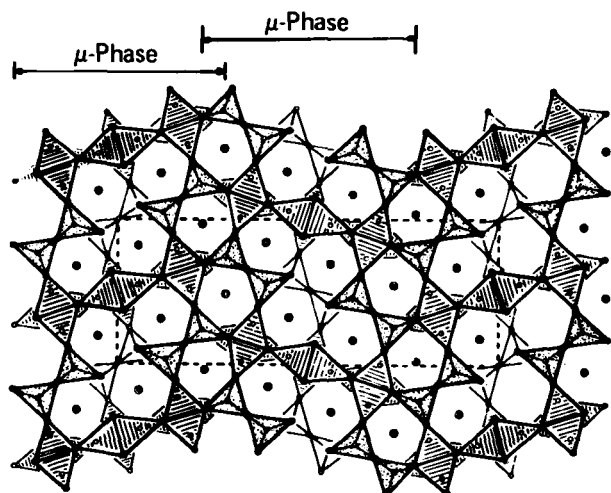


Fig. 15. Oben: Die Struktur der M-Phase. Die Gleitspiegelebenen (g) überführen die verwachsenen Scheiben der μ -Phase ineinander. – Mitte: Eine hypothetische Struktur mit dickeren Scheiben der μ -Phase. – Unten: Die FeSiW_2 -Struktur mit dünneren Scheiben der μ -Phase.

diglich vervollständigt. Zusätzlich sieht man in den Zwillings-ebenen die wesentlichen Strukturelemente der BaNb_2O_6 -Struktur. Diese Vorstellung bietet uns zugleich ein geometrisches Modell einer Nucleation, die der Bildung einer Verbindung vorausgeht. Die Repetition solcher Nucleationszentren zu einem großen Kristall wird dann stattfinden, wenn sie energetisch begünstigt ist, z. B. wenn die richtigen Atome unter den richtigen Bedingungen von Temperatur und Druck zur Verfügung stehen.

Die Struktur von W_5Si_3 ist ein weiteres Beispiel für diese Operation: Die einfache Konstruktion eines Vierlings der Cr_3Si -Struktur (Fig. 17) ermöglicht unmittelbar im Zentrum die Abgrenzung eines größeren Bereiches von W_5Si_3 , dessen Struktur üblicherweise mit quadratischen Antiprismen, Oktaedern und hexagonalen Antiprismen beschrieben wird. Auch hier wurde die Struktur im Zentrum durch die Einfügung eines einzelnen Atoms vervollständigt.

Die Zr_4Al_3 -Struktur kann man durch eine Scheroperation oder auch eine Translation aus der Cr_3Si -Struktur erhalten. Fügt man nun Bereiche von Zr_4Al_3 , ähnlich wie zuvor für Cr_3Si beschrieben, zu einem Vierling zusammen, so erhält man die Struktur von Ta_2S (Fig. 17). *Bursill* und *Hyde* haben gezeigt, wie man die Struktur der tetragonalen Bronzen auch durch eine Rotation von eindimensionalen Kolonnen der ReO_3 -Struktur erzeugen kann^[19]. Mit einem ähnlichen Transformationsmechanismus, einer der Konstruktion von Vierlingen sehr ähnlichen Operation, konnten wir die Bildung der Strukturen von Ni_3P und W_5Si_3 aus derjenigen von Cr_3Si beschreiben^[20].

9. Cyclische Verwachsungen

Die Operation der cyclischen Verwachsung wurde von uns kürzlich zur Beschreibung einiger Strukturen verwendet^[21]. Hier sollen nur wenige Beispiele behandelt werden. Figur 18 zeigt ein einfaches Modell dieser Operation und macht deutlich, wie sich die bei intermetallischen Verbindungen wichtige Struktur der σ -Phase (FeCr) sehr präzise im Zentrum einer cyclischen Verwachsung der Strukturen

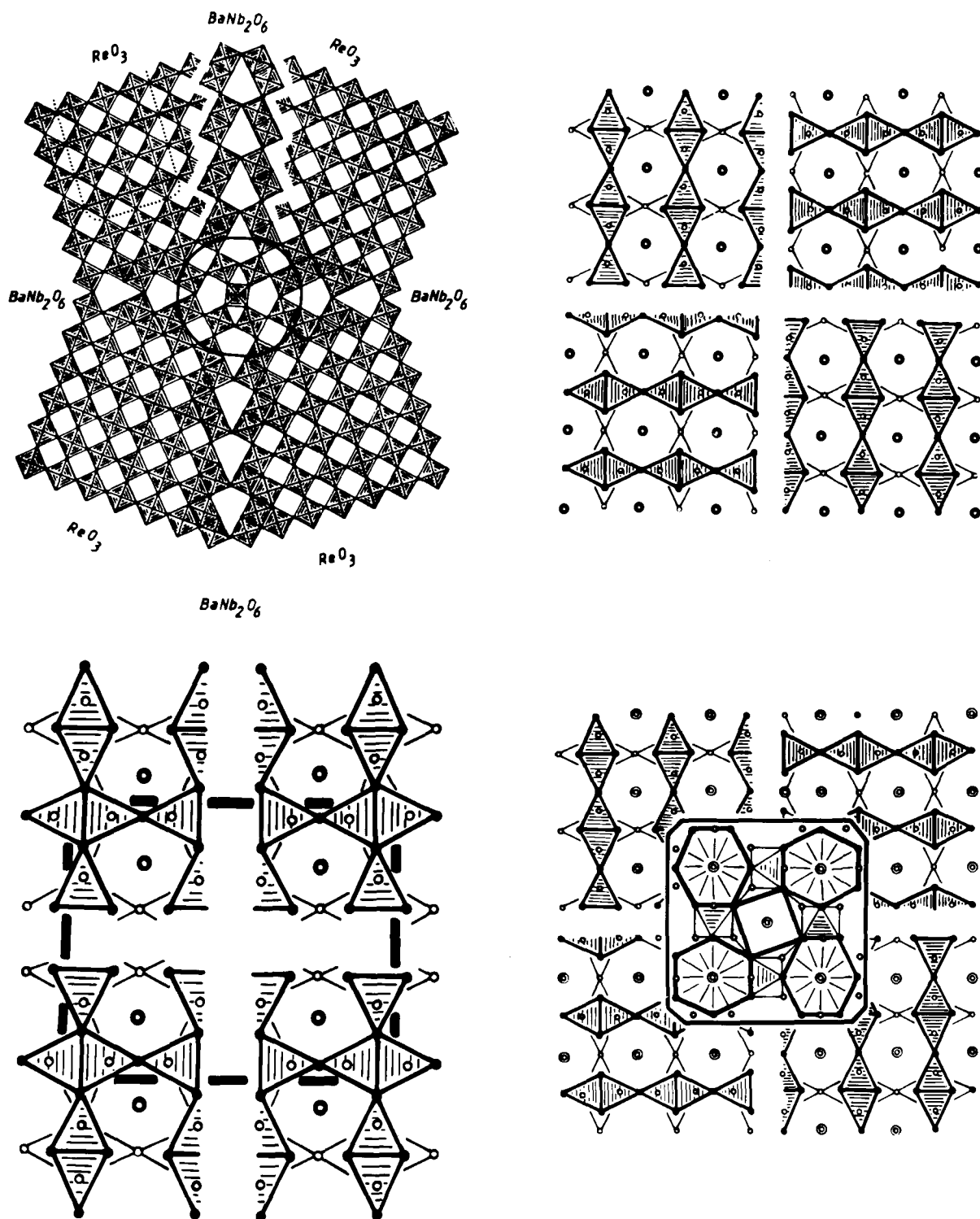


Fig. 17. Oben links: Ein durch zwei zueinander senkrechte Reflexionen erzeugter Vierling von Perowskit bzw. ReO_3 . Im Zentrum entsteht die Struktur der tetragonalen Bronzen (eingerahmt). Die wesentlichen Baueinheiten von BaNb_2O_6 (im oberen Teil abgegrenzt) werden entlang der Zwillingssebene gebildet. – Oben rechts: Ein durch vierfache Rotation erzeugter Vierling der Cr_3Si -Struktur. – Unten rechts: Vierling der Cr_3Si -Struktur mit einem durch die Operation erzeugten Bereich von W_5Si_3 im Zentrum (eingerahmt). – Unten links: Ein Vierling von Zr_4Al_3 ergibt die Ta_2S -Struktur (dick eingerahmt).

Cr_3Si und Zr_4Al_3 ergibt. Auf diesem Wege kommt man zu einer alternativen, sehr einfachen und attraktiven Beschreibung dieser σ -Phase, die üblicherweise im Modell der Kagomé-Netze beschrieben wird.

Simon hat die von ihm entdeckten Suboxide der Alkalimetalle als Clusterverbindungen mit den Baugruppen Rb_9O_2 oder Cs_{11}O_3 beschrieben^[22]. Eine alternative Be-

schreibung für das Suboxid Cs_7O_3 ist durch eine cyclische Verwachsung einer hcp-Struktur und der Zr_4Al_3 -Struktur möglich (Fig. 18). Im Zentrum dieser cyclischen Verwachsung erkennt man einen Cluster dreier Oktaeder mit gemeinsamen Flächen, nämlich die Cs_{11}O_3 -Einheit, welche die Basis der Cs_7O_3 -Struktur darstellt (innerhalb des dick umrahmten Areals).

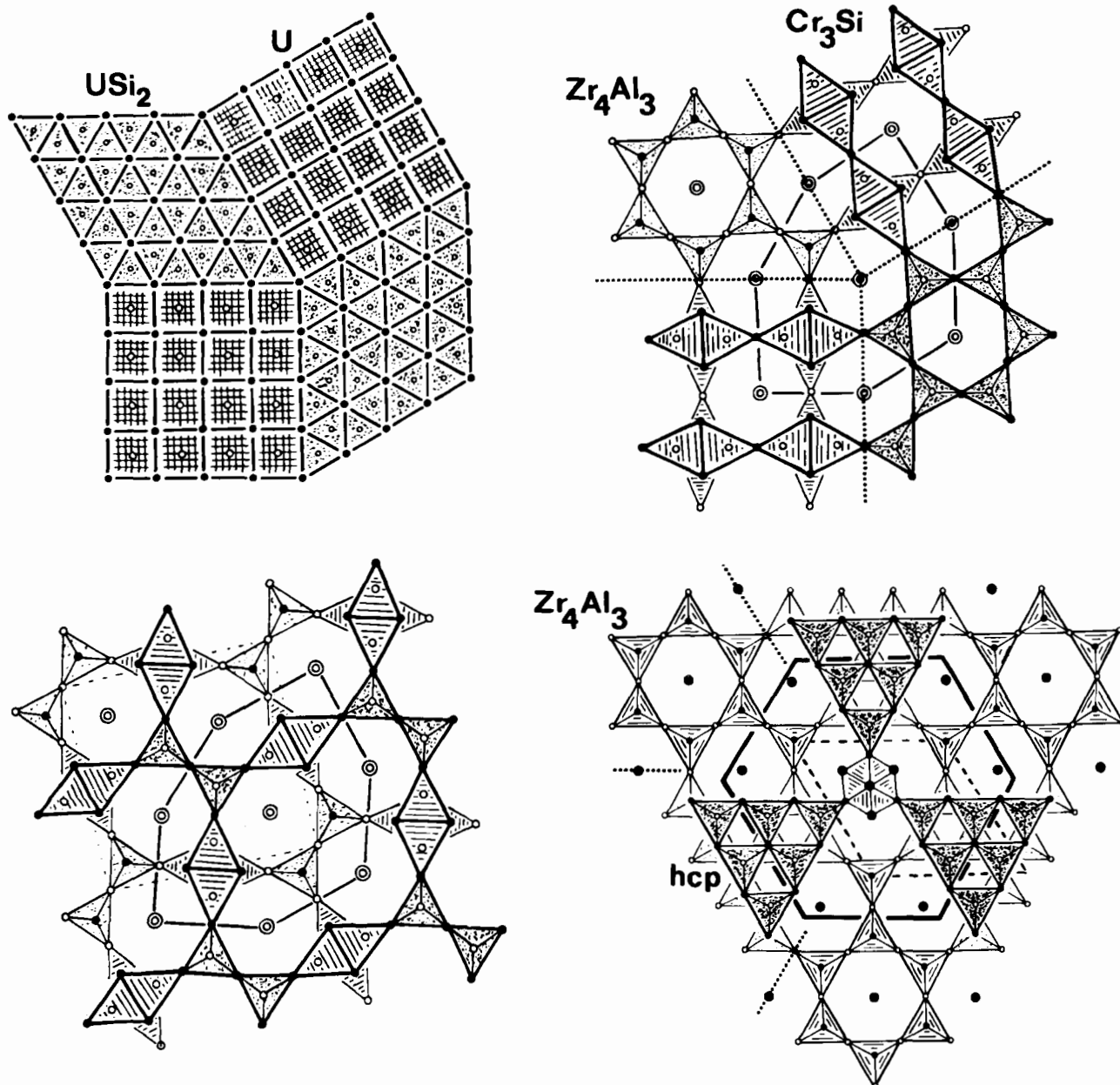


Fig. 18. Oben links: Cyclische Verwachsung zweier einfacher Strukturen. – Oben rechts: Cyclische Verwachsung von Zr_4Al_3 (entlang der c -Achse projiziert) und Cr_3Si . Im Zentrum entsteht die σ -Phase (durchlaufende Linie). – Unten links: Die vollständige σ -Phase. Ein äquivalenter Bereich wie oben rechts ist hervorgehoben. – Unten rechts: Cyclische Verwachsung einer hexagonal dichten Packung (hcp) und der Zr_4Al_3 -Struktur. Es entsteht die Cs_7O_3 -Struktur (dicker Rahmen). Im Zentrum wird der $Cs_{11}O_3$ -Cluster gebildet (nur Caesiumatome). Die gestrichelte Raute deutet die Elementarzelle an.

10. Komplizierte Anwendungen

Die Gültigkeit und vor allem die Präzision der hier erläuterten allgemeinen Methode zur Beschreibung von Strukturen wurde für einige Gruppen von Verbindungen mit der hochauflösenden Elektronenmikroskopie experimentell nachgewiesen. Wir haben schon früher gezeigt^[23], wie komplexe Legierungsstrukturen und sogar einige der sogenannten kubischen Riesenstrukturen außerordentlich genau mit dieser Methode beschrieben werden können, so die Strukturen von γ -Messing, Rh_7Mg_{44} und Cu_4Cd_3 .

Eine ungewöhnlich komplizierte Struktur bildet das Silicat Paulingit $[K_2(Ca, Ba)_{1,3}(Si, Al)_{12}O_{24} \cdot 14 H_2O]$, dessen kubische Elementarzelle etwa 2500 Atome enthält^[24]. Die hier diskutierte Methode führte zu einer alternativen Beschrei-

bung dieser Struktur^[25], die sich von der durch Samson et al. wesentlich unterscheidet. Eine Reflexion überführt zunächst die sehr einfache Struktur des Cristobalits (SiO_2) in die Struktur von Gismondin ($CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4 H_2O$)^[26]. Ein Vierling dieser Struktur (Fig. 19), gebildet durch zwei zueinander orthogonale Reflexionen, läßt im Zentrum die Struktur von Merlionit ($K_2Ca_2Al_9Si_{23}O_{64} \cdot 24 H_2O$) entstehen. Bei dieser Operation bildet sich im Bereich der Spiegelebenen aus je zwei Teilen Gismondin auch die Struktur von Phillipsit ($KCaAl_3Si_5O_{16} \cdot 6 H_2O$). Entnimmt man jetzt dem Zentrum des Vierlings ein ganzes Atompaket (in Fig. 20 sind nur die Si-Atome dargestellt) und fügt solche Pakete im dreidimensionalen Raum translativ zusammen, so entsteht die Struktur von Paulingit (Fig. 20). Die Koordinaten aller Atome der Paulingit-Struktur, wie sie sich rein

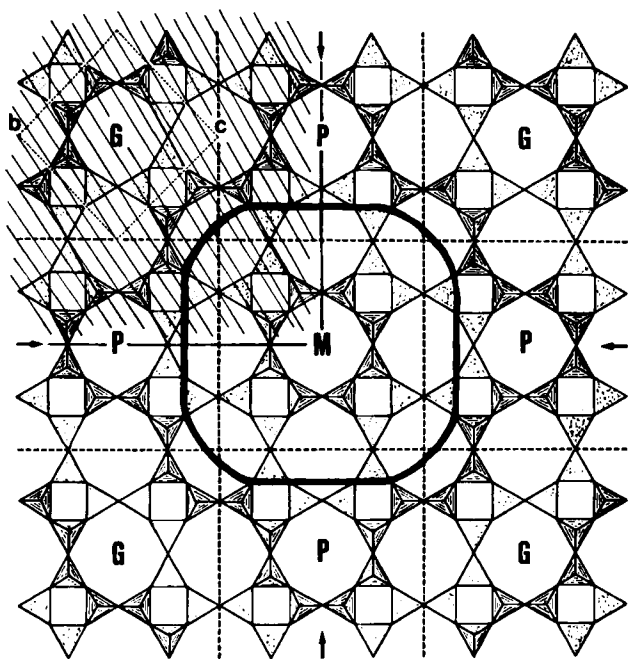


Fig. 19. Vierling von Gismondin G (schraffierter Bereich) und Merlonit M im Zentrum. Im Bereich der Spiegelebenen (angedeutet durch Pfeile) wird zwischen zwei G-Teilen Phillipsit P gebildet.

rechnerisch aus der Gismondin-Struktur ergeben, stimmen exakt mit den Daten der Kristallstrukturanalyse von *Samson* et al. überein. Die ausgezeichnete Übereinstimmung in allen Details bestätigt nochmals die Zuverlässigkeit und Genauigkeit unserer Beschreibung^[25].

Unsere Beschreibung gerade dieser großen kubischen Strukturen kann sogar für die Bestimmung unbekannter komplexer Strukturen ausgenutzt werden. Denn auch im Beugungsraum, dem reziproken Gitter einer komplexen Struktur, existieren analoge Beziehungen zu einfachen Strukturen. Diesen Zusammenhang vor Augen versuchten *Fälth* und ich die Bestimmung einer sehr großen kubischen Struktur, nämlich der von Zeolith N mit einer Gitterkonstante $a = 36.9 \text{ \AA}$ und etwa 3500 Atomen in der Elementarzelle^[27]. *Fälth* erhielt Kristalle dieses Zeoliths mit einer von ihm für Silicate entwickelten Methode. Die Patterson-Funktion ließ sofort einfache Beziehungen zur Sodalith-Struktur $[\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_3\text{Cl}]$ erkennen. Entfernt man nun aus dieser Struktur genau die Hälfte aller Atome, dann befolgen die restlichen die Symmetrie der Raumgruppe von Zeolith N, nämlich $\text{Fd}\bar{3}$. Dies reichte aber nur für die Hälfte der in der Struktur erwarteten Tetraeder (Fig. 20), und es war klar, daß eine zweite Teilstruktur in das Sodalith-Gerüst eingefügt werden mußte, um die vollständige Struktur von Zeolith N aufzubauen. Wir fanden durch Trial-and-Error, daß der fehlende Teil ein Fragment der Struktur von Zeolith K5 ist (Fig. 20). Dieser Teil wurde in gleicher Weise der Zeolith-K5-Struktur entnommen, wie für das Sodalith-Fragment beschrieben, nämlich nach dem Kriterium, die Symmetrie der Raumgruppe von Zeolith N zu erfüllen. Beide Strukturen, Sodalith und K5, durchdringen sich schließlich zum vollständigen Gerüst von Zeolith N (Fig. 20)^[27] – ein großartiges Beispiel für eine Struktur aus verschiedenen, sich durchdringenden komplexen Punktsy-

stemen, die jeweils als Ganzes durch Symmetrieeoperationen fortgesetzt werden^[28]

11. Periodische Minimalflächen

Zugegeben, einige dieser sich durchdringenden Strukturen sind schwierig zu beschreiben und auch schwierig zu verstehen. Gehen wir aber dennoch diesen Weg weiter, so tun sich neue und sehr anregende Zusammenhänge auf. Erinnern wir uns zunächst an:

- Cu_4Cd_3 ; eine im wesentlichen aus Cd-Atomen aufgebaute Pyrochlor-ähnliche Struktur durchdringt eine hauptsächlich von Cu-Atomen gebildete komplexe Struktur einer Laves-Phase.
- Zeolith N; eine Sodalith-Struktur wird durchdrungen von einer Zeolith-K5-Struktur.
- $\text{W}_3\text{Fe}_3\text{C}$; eine Oktaederstruktur aus Wolframatomten wird durchdrungen von einer Tetraederstruktur aus Eisenatomen (Fig. 5).
- $\text{Cr}_2\text{Mg}_3\text{Al}_{18}$; zwei identische Teilstrukturen durchdringen sich.

Betrachtet man nun etwa in der Cu_4Cd_3 -Struktur diejenigen Bereiche, in denen Friauf-Polyeder mit der für Laves-Phasen typischen Art miteinander verwachsen sind, so erkennt man im Gebiet der Übergänge zwischen den beiden sich durchdringenden Teilstrukturen vom Pyrochlor- und Laves-Typ eine sich weich anschmiegende Fläche, welche beide Teile der Struktur im dreidimensionalen Raum voneinander trennt und zugleich jede für sich einhüllt. Wir schlagen vor, diese Übergangsbereiche zwischen Teilstrukturen als *unendliche periodische Minimalflächen* zu betrachten.

Die Schwarzschen periodischen Minimalflächen wurden von *Schoen* systematisch beschrieben^[29]. Eine der spektakulärsten ist die sogenannte Neovius-Fläche^[30]. Sie enthält auch den berühmten „Affensattel“ von *Hilbert*^[31] (vgl. Fig. 21).

Scriven hat bereits vor einigen Jahren daran gedacht^[32], daß auch in Flüssigkristallen Minimalflächen eine Rolle spielen und die Strukturen auf beiden Seiten voneinander unabhängig sein können. Weitere kristallographische Anwendungen solcher Flächen wurden von *Mackay* vorgeschlagen^[33]. Eine aktuelle Anwendung dieses Konzeptes zeigten *Fontell* et al.^[34,35] bei der Behandlung eines kubischen Flüssigkristalls: Abgestumpfte Oktaeder stellen einen der Polyedertypen dar, mit denen der Raum vollständig erfüllt werden kann. Entfernt man mit primitiver Translation die Hälfte dieser Polyeder aus der raumerfüllenden Packung, so erhält man die kubische Flüssigkristall-Struktur; in diesem Fall berühren sich die abgestumpften Oktaeder lediglich an den quadratischen Flächen, und genau diese Struktur – sie entspricht der Schwarzschen primitiven periodischen Minimalfläche – wurde von *Larsson*, *Fontell* und *Krog* gefunden. Entfernt man hingegen aus der raumerfüllenden Packung abgestumpfter Oktaeder die Hälfte der Polyeder derart, daß die verbleibenden Polyeder gemeinsame hexagonale Flächen besitzen, so entsteht eine kubische flächenzentrierte Struktur mit Diamant-Symmetrie, welche gerade die Hälfte der

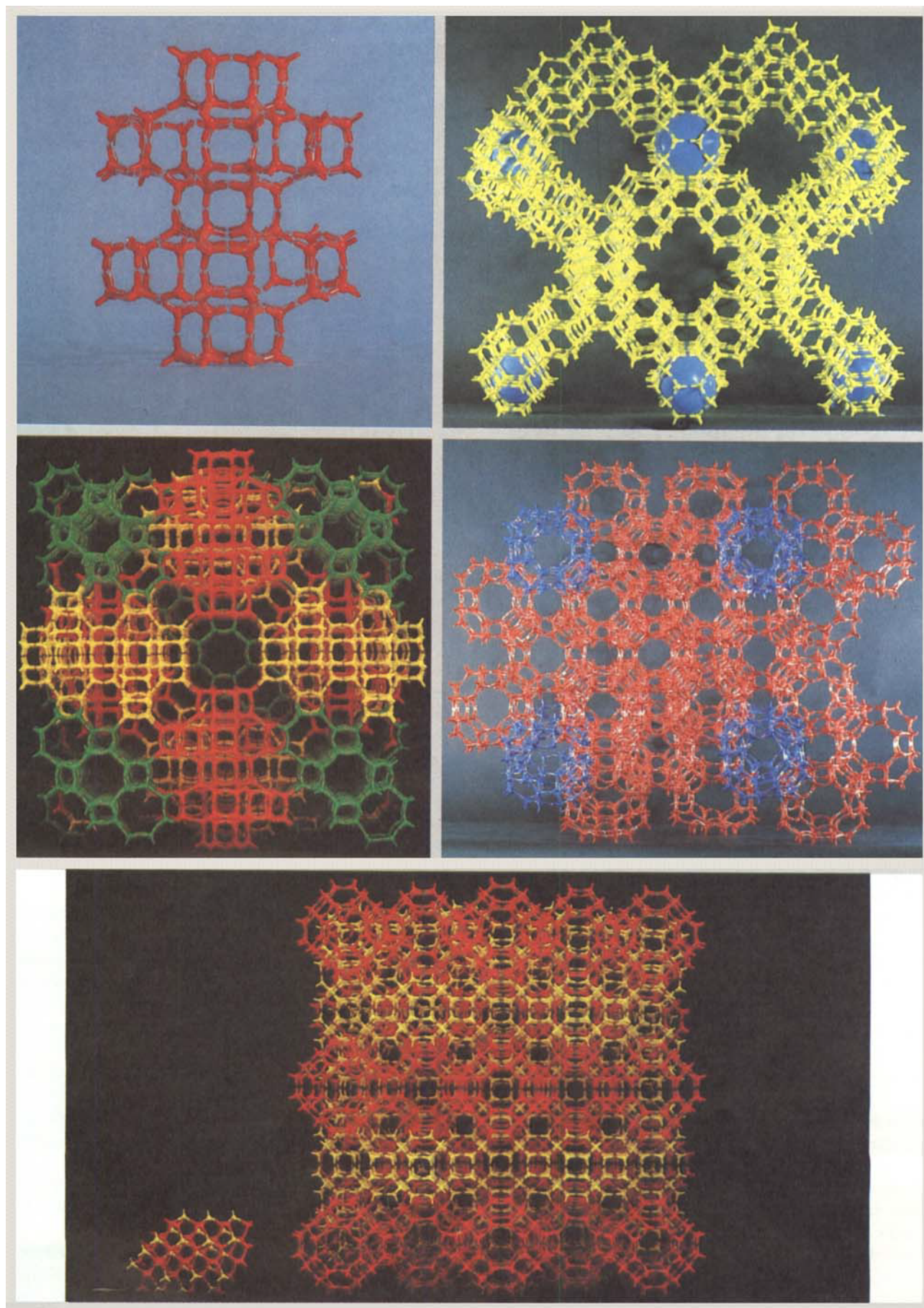


Fig. 20. Oben links: Ein Atompaket (nur Siliciumatome) aus dem Zentrum des Vierlings von Fig. 19. – Mitte links: Die Paulingit-Struktur. – Oben rechts: Die Sodalith-Teilstruktur aus dem Zeolith N. Blaue Kugeln kennzeichnen die Elementarzelle. – Mitte rechts: Die ZK5-Teilstruktur aus dem Zeolith N. Die blauen Einheiten (identisch mit den roten) kennzeichnen die Elementarzelle. – Unten: Die vollständige Struktur von Zeolith N. In der linken Ecke ist zum Vergleich ein Modell der Quarz-Struktur abgebildet.

durch die Si- und Al-Atome aufgebauten Struktur von Zeolith N repräsentiert (Fig. 20).

Es ist klar, alle Übergangsbereiche zwischen sich durchdringenden Teilstrukturen, wie z. B. die der W-Atome und Fe-Atome in W_3Fe_3C , die der Teilstrukturen vom Laves-Typ und vom Pyrochlor-Typ in Cu_4Cd_3 oder die der vom Sodalith-Typ und vom Zeolith-K5-Typ im Zeolith N, sie alle können als *periodische Minimalflächen* approximiert werden. Für den tetraedrischen Teil der Struktur von Fe_3W_3C ist dies in Figur 21 dargestellt. Dies ist die erste

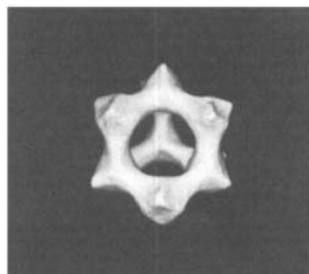
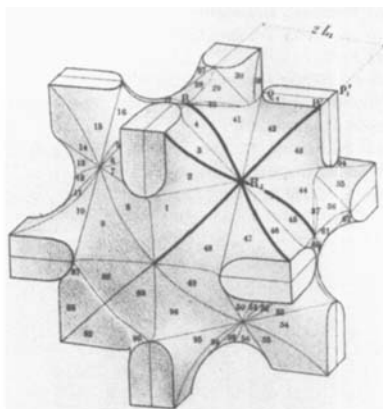


Fig. 21. Oben: Die Minimalfläche von *Neovius*. Die Sattel-Linien des Hilbertschen Affensattels sind hervorgehoben. – Unten rechts: Der Affensattel nach *Hilbert* bildet eine Fläche, an der nach unserer Meinung Ionenaustausch, Katalyse oder auch Molekularsiebreaktionen ablaufen, wie man sie z.B. vom Faujasit kennt. – Unten links: Die Minimalfläche vom Typ D zwischen den sich durchdringenden Strukturen in W_3Fe_3C (vgl. Fig. 5).

periodische Minimalfläche von *Schwartz*; sie hat Diamant-Symmetrie. Man kann diese Beschreibung fortführen, indem man den Gerüstatomen in den Zeolithen Linde A und K5 eine Minimalfläche zuordnet^[33], die der von *Fontell* et al. in ihren Flüssigkristallen gefundenen entspricht. Faujasit (Zeolith X und Y), der zur gleichen Familie gehört wie Zeolith N, sowie auch die Pyrochlor-Strukturen können ähnlich betrachtet werden. Schließlich weisen auch die hexagonalen Tunnelstrukturen und die Strukturen der hexagonalen Bronzen topologische Beziehungen zu *Schoens* Strukturen H bzw. H-T auf^[36].

Bei der Beschreibung von Strukturen hat sich das Konzept der dichtesten Packung von Kugeln in einer Ebene als sehr nützlich erwiesen. Allerdings fühlt man intuitiv, daß Atome verschiedener Größe wie z. B. Fe und W oder Cd und Cu in einer gekrümmten Fläche wesentlich effektiver als in einer Ebene gepackt werden können. Es ist einleuch-

tend: Die Atome werden in diesen periodischen Minimalflächen mit nicht-euklidischer Geometrie gepackt sein und auch die chemischen Reaktionen, wie z. B. beim Ionen-Austausch, bei der heterogenen Katalyse oder bei molekularen Trennungen, werden an diesen Minimalflächen ablaufen.

Ein logischer Schritt führt uns zu den Systemen mit drei oder auch vier sich durchdringenden Strukturen, wie in Cr_3Si oder Granat. Existieren auch hier solche Minimalflächen? Kann eine Minimalfläche den Raum in drei oder auch mehrere sich durchdringende Teilvolumina zerlegen? Diese Fragen kann ich nicht beantworten.

12. Abschließende Bemerkungen

In diesem Beitrag wurde eine Anzahl von Strukturen mit geometrischen Methoden beschrieben, die sich als allgemein anwendbar und sehr exakt erwiesen haben und die auch einiges zum Verständnis von Defekten in Strukturen, zum Ablauf von Umwandlungen und zum Ablauf der Diffusion beitragen.

Bisher erschien es als praktisch unmöglich, sich die Bildung eines komplexen Kristalls vorzustellen. Aber jetzt erscheint am Horizont ein Hoffnungsschimmer. Wenn wir annehmen, die Natur beschreibe wohlbekannte Wege – sie baue z. B. zuerst Teile einfacher Strukturen und benutze dann klassische Symmetrioperationen oder periodische Minimalflächen, um komplexe Strukturen zusammenzufügen – so befällt uns ein Gefühl der Erregung, doch einiges von den Phänomenen zu verstehen.

Können wir auch erklären, warum komplexe Strukturen überhaupt existieren? Das Erreichen eines Energieminimums ist die plausible, aber nicht sehr hilfreiche Antwort. Das Energieminimum ist notwendig, ist es aber auch hinreichend?

Die erörterten Transformationen scheinen invariant oder doch nahezu invariant zu sein. Und weil die Natur maximale Symmetrie anstrebt, denken wir, daß sie den komplexen Strukturen den Vorzug vor koexistierenden Phasen gibt. Wir stellen fest, daß komplexe Strukturen wie z. B. Cu_4Cd_3 besser gepackt sind als die metallischen Elemente, d.h. die Minimalflächen in den Übergangsbereichen sich durchdringender Strukturen enthalten Atome mit außerordentlich effizienter Packung. Genau hier in diesem Bereich treten auch in den Strukturen die fünfgliedrigen Ringe oder die Packungen von Ikosaedern auf.

Bei der Beschäftigung mit diesen Methoden zur Beschreibung von Strukturen und ganz besonders während der gradlinigen Anwendung bei der Lösung der Riesenstruktur von Zeolith N konnten wir eine sehr menschliche, triumphierende Schlußfolgerung nicht unterdrücken: Wir fühlten schließlich, sogar die Natur herausfordern zu können, und meinten auflösen zu können, was immer sie vorzulegen vermag.

Diese Arbeit wurde vom Naturvetenskapliga Forskningsrådet, Sverige, unterstützt. Für die kritische Durchsicht des Manuskripts danke ich Prof. H. G. von Schnering, Dr. W. Hönl (Stuttgart) und Dr. F. J. Lincoln (West-Australien).

Eingegangen am 27. September 1982 [A 443]
Übersetzt von Prof. H. G. von Schnering, Stuttgart

- [1] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [2] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [3] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 93 (1981) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 63.
- [4] W. Bronger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 52.
- [5] B. Chabot, K. Cenxual, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* A37 (1981) 6.
- [6] G. D. Birkhoff: *Aesthetic Measure*, Harvard University Press, Cambridge, MA, USA, 1933.
- [7] S. Andersson, W. G. Mumme, A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 803.
- [8] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr.* A33 (1977) 914.
- [9] H. Bärnighausen, *Match (Commun. Math. Chem.)* 9 (1980) 139.
- [10] J. G. Allpress, J. V. Sanders, A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* B25 (1969) 1165.
- [11] J. O. Bovin, L. Douxing, L. Stenberg, H. Annehed, *Proc. 10th Int. Congr. Electron Microscopy*, Hamburg 1981, 55.
- [12] R. Gruehn, W. Mertin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 505.
- [13] L. Stenberg, *Acta Crystallogr.* A35 (1979) 387.
- [14] a) S. Andersson, B. G. Hyde, *J. Solid State Chem.* 9 (1974) 92; b) J. M. Thomas, *Ultramicroscopy* 8 (1982) 13.
- [15] E. Parthé, *Acta Crystallogr.* B32 (1976) 2813.
- [16] S. Andersson, C. Leygraf, T. Johnsson, *J. Solid State Chem.* 14 (1975) 78.
- [17] L. Stenberg, *J. Solid State Chem.* 28 (1979) no. 3.
- [18] L. Stenberg, *Chem. Scr.* 14 (1978/79) 219.
- [19] L. A. Bursill, B. G. Hyde, *Nature (London) Phys. Sci.* 240 (1972) 122.
- [20] S. Andersson, *J. Solid State Chem.* 23 (1978) 191.
- [21] S. Andersson, L. Stenberg, *Z. Kristallogr.* 158 (1982) 133.
- [22] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422 (1976) 208.
- [23] S. Andersson in M. O'Keeffe: *Structure and Bonding in Crystals, Vol. 11*, Academic Press, New York 1981, S. 233.
- [24] E. K. Gordon, S. Samson, W. B. Kamb, *Science* 154 (1966) 1004.
- [25] S. Andersson, L. Fälvh, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [26] S. Hansen, L. Fälvh, S. Andersson, *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 137.
- [27] F. Fälvh, S. Andersson, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [28] S. Andersson, B. G. Hyde, *Z. Kristallogr.* 158 (1982) 119.
- [29] A. Schoen, *NASA Tech. Note D-5541* (1970) 1-98: Infinite Periodic Minimal Surfaces without Self-Intersections.
- [30] E. R. Neovius: *Bestimmung zweier speziellen periodischen Minimalflächen*, J. C. Frenckel, Helsingfors 1883.
- [31] D. Hilbert, S. Cohn-Vossen: *Geometry and the Imagination*, Chelsea, New York 1952.
- [32] L. E. Scriven, *Nature (London)* 263 (1976) 123.
- [33] a) A. L. MacKay, *Izv. Jugosl. Centr. Krist. (Zagreb)* 10 (1975) 15; b) *IUC* Copenhagen, August 1979.
- [34] K. Larsson, K. Fontell, N. Krog, *Chem. Phys. Lipids* 27 (1980) 321.
- [35] K. Fontell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 63 (1981) 59.
- [36] S. Andersson, L. Fälvh, unveröffentlicht.

Feststoffpräparation durch chemischen Transport – Interpretation und Steuerung mit dem Kooperativen Transport-Modell**

Von Reginald Gruehn* und Hans-Jürgen Schweizer

Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Forderung des Festkörperchemikers, daß eine Präparationsmethode es ermöglichen muß, interessante Feststoffe reproduzierbar herzustellen, ist keineswegs einfach zu erfüllen. Wie bekannt ist, lassen sich publizierte Angaben zur Synthese neuer Verbindungen – mitunter auch von derselben Arbeitsgruppe – nach einiger Zeit oftmals nicht mehr reproduzieren. Fortschritte hat hier z. B. die übersichtliche Methode des chemischen Transports gebracht, bei der sich auch geeignete experimentelle Bedingungen in nicht zu schwierigen Fällen vorher festlegen lassen. Bei komplizierten Phasenverhältnissen und ähnlicher Zusammensetzung und Stabilität der Stoffe waren solche Voraussagen jedoch bisher kaum zu treffen. Hier wird nun ein weiterentwickeltes Transportmodell vorgestellt, das Kooperative Transport-Modell, das es auf der Grundlage thermodynamischer Daten auch in komplizierten Systemen ermöglicht, günstige experimentelle Bedingungen für die jeweilige Feststoffsynthese vorher gezielt einzustellen. Die Brauchbarkeit der Modellvorstellung wird am Beispiel komplexer Systeme mit binären und ternären Metalloxiden demonstriert.

1. Einleitung

Die Synthese anorganischer Festkörper stellt den Chemiker oftmals vor erhebliche Probleme, sei es, daß hochschmelzende Stoffe schwer zur Reaktion zu bringen sind, oder daß eine besondere Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luftsauerstoff oder speziellen Verunreinigungen die Handhabung kompliziert. Zu den ältesten Feststoffsynthesen gehört die Umsetzung der miteinander vermengten Komponenten bei erhöhter Temperatur^[1], eine Arbeitsweise, die auch heute noch, z. B. zur Herstellung hochschmelzender keramischer Materialien, verwendet wird. Die angestrebte Vollständigkeit der Umsetzung, d. h. die Einstellung des jeweiligen Gleichgewichtszustandes, erfordert infolge meist kleiner Diffusionskoeffizienten und relativ langer Diffusionsstrecken (Korngröße!) besonders hohe Reaktionstemperaturen. Bei diesen relativ „groben“ präparativen Verfahren sind die Versuchsparameter – mit Ausnahme der Temperatur – einer direkten thermodyna-

gungen die Handhabung kompliziert. Zu den ältesten Feststoffsynthesen gehört die Umsetzung der miteinander vermengten Komponenten bei erhöhter Temperatur^[1], eine Arbeitsweise, die auch heute noch, z. B. zur Herstellung hochschmelzender keramischer Materialien, verwendet wird. Die angestrebte Vollständigkeit der Umsetzung, d. h. die Einstellung des jeweiligen Gleichgewichtszustandes, erfordert infolge meist kleiner Diffusionskoeffizienten und relativ langer Diffusionsstrecken (Korngröße!) besonders hohe Reaktionstemperaturen. Bei diesen relativ „groben“ präparativen Verfahren sind die Versuchsparameter – mit Ausnahme der Temperatur – einer direkten thermodyna-

[*] Prof. Dr. R. Gruehn, H.-J. Schweizer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Die Modellvorstellung wurde in H.-J. Schweizers Dissertation (Universität Gießen 1983) entwickelt.