

# Intermetallische Verbindungen und die Verwendung von Atomradien zu ihrer Beschreibung

Von Arndt Simon\*

*Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet*

Aus den Atomabständen in den reinen Elementen abgeleitete Metall-Radien werden allgemein zur Berechnung von Abständen in intermetallischen Verbindungen benutzt. Jedoch hängt die Art der Benutzung solcher Radien vom speziellen Strukturtyp ab: a) Bei hohen Koordinationszahlen und nur wenig unterschiedlichen Abständen zwischen gleichartigen und verschiedenen Atomen verhalten sich alle Abstände in einer Struktur proportional zu der nach der Häufigkeit der Atome (Zusammensetzung) gewichteten Summe der Radien. Eine solche „Vegard-Beziehung“ für geordnete Verbindungen wird von intermetallischen Verbindungen mit topologisch dichten Packungen befolgt, allerdings streng nur dann, wenn die verschiedenen Abstandsarten über Symmetriebeziehungen korreliert sind. Bei Verbindungen mit niedrigen Koordinationszahlen gilt einfache Radienadditivität für die an der kürzesten Bindung beteiligten Atome (z. B. in Ionenkristallen). – b) Die Zahl der Nachbarn bestimmt die Größe jedes Atoms. Es läßt sich zeigen, daß die für Valenzverbindungen entwickelten und in den letzten zehn Jahren vielfach bearbeiteten Bindungsstärke-Bindungslänge-Konzepte auch auf Legierungen anwendbar sind. Auf dieser Grundlage wird ein Formalismus entwickelt, der die Größe der Atome in Abhängigkeit von der Koordinationszahl sowohl für den Grenzfall von Mehrfachbindungen in Molekülen als auch für den Grenzfall dichter Atomanordnungen in Legierungen einheitlich beschreibt.

## 1. Einleitung

Seit es Möglichkeiten gibt, Atomabstände in Molekülen oder Kristallen experimentell zu bestimmen, gibt es auch Bemühungen, aus den gefundenen Abständen Rückschlüsse auf die chemische Bindung zu ziehen. Aus einer Fülle empirischer Daten wurden Tabellen mit Atomradien, Kovalenzradien, Ionenradien, van-der-Waals-Radien erstellt, die mit verschiedenen Formeln dem realen Einzelfall jeweils angepaßt werden. Die Art der Anpassung (oder Anpaßbarkeit) wird dann als Indiz für Bindungskriterien wie kovalente Bindung, Bindungsordnung, Ionenbindung, Koordinationszahl gewertet. Dabei gilt, daß man bereits hinreichend viel über die Bindung im realen Einzelfall kennen muß; andernfalls können die Aussagen falsch werden.

Angenommen, jemand bekäme die Aufgabe, eine Röntgenbeugungsaufnahme von einer Probe zu machen, deren chemische Zusammensetzung praktisch der von Caesium entspricht. Er findet tatsächlich das einfache Diagramm eines kubisch-flächenzentrierten Gitters, in dem die Cs-Atome Abstände von nur 450 pm statt der sonst im Metall auftretenden Abstände von 532 pm haben. Er wird sich wundern, daß eine Modifikation vorliegt, für deren Erzeugung man normalerweise einen Druck von mehr als 20 000 bar braucht. Schließlich wird er sich über die vorliegende Bindung Gedanken machen; denn kürzere Abstände werden gewöhnlich – anschaulich sowie formal – mit stärkeren Bindungen gedeutet. Hoffentlich erfährt er rechtzeitig, daß die Probe aus CsH besteht.

Natürlich hinkt dieses Beispiel. In der Regel kennt ein Chemiker die Zusammensetzung der Substanz, deren Struktur er röntgenographisch aufklärt. Zudem ist CsH einer jener Feststoffe mit all ihren Tücken, die man etwa bei überschaubaren Molekülen nicht befürchten müßte.

Dennoch trifft das gewählte Beispiel sehr gut die Tatsache, daß wir dazu neigen, indirekt, aus Abständen, Bindungswinkeln, Volumina etc., auf die in einer Kristallstruktur wirkenden Bindungen zu schließen, d. h. Bindungslängen mit Bindungsgraden (Bindungsordnungen, Bindungsstärken) zu korrelieren. Neuere, mit einigem Aufwand für zweikernige Übergangsmetallkomplexe bestimmte elektronische Deformationsdichten<sup>[1]</sup> manifestieren die erhebliche Problematik einer solchen Korrelation selbst bei relativ einfachen Systemen.

Der zur Diskussion gestellte interatomare Abstand kommt in einer Matrix anderer Atome zustande, und sowohl beim Feststoff als auch beim einzelnen Molekül ist es wichtig, für eine Bindungsdiskussion von Abständen zunächst den geometrischen Zwang der Matrix – also die Einflüsse der Packung oder der Verknüpfung aller Atome – zu kennen. Die in der modernen Anorganischen Chemie vergleichsweise nur wenig untersuchten Verbindungen zwischen Metallen („intermetallische Phasen“) sind vorzüglich geeignet, diesen Fragen nachzugehen; denn es gibt eine Vielzahl von Verbindungen, deren Existenz auf eine optimale Packung der Atome ohne die Beteiligung starker chemischer Bindungen zurückzuführen ist. Welche Größen haben die Atome darin? Sind sie als starre oder deformierbare Kugeln beschreibbar? Wie verändern sich die Atome und ihre Abstände zueinander, wenn zusätzlich zu den geometrischen Zwängen der Packung starke chemische Bindungen wirksam werden? Stimmt schließlich die An-

[\*] Prof. Dr. A. Simon  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

sicht<sup>[2]</sup>, daß die Bindungswalenz-Konzepte versagen, wenn man versucht, sie über die klassischen Valenzverbindungen der Anorganischen Chemie hinaus auf die intermetallischen Verbindungen mit ihren häufig ungewöhnlichen und zu gängigen Valenzregeln beziehungslosen Zusammensetzungen anzuwenden?

## 2. Ausgangspunkte

Ein vielfach beschrittener Weg des (empirischen) Verständnisses besteht darin, nach allgemeinen Kriterien für eine spezielle Atomanordnung zu suchen (z. B. charakteristische Radienverhältnisse oder Raumerfüllung im Bild starrer Kugeln) und zu prüfen, inwieweit die Existenzfelder der realen Verbindungen diese Charakteristika widerspiegeln. Auf die vielen Ansätze in dieser Richtung kann hier nicht eingegangen werden. Vielmehr soll nur das anschauliche Verfahren nach Pearson<sup>[3,4]</sup> erläutert und im folgenden benutzt werden.

### 2.1. Nächste-Nachbarn-Diagramme (n.n.d.) nach Pearson

Die Atome M und N in einer Verbindung  $MN_n$  werden als deformierbare Kugeln behandelt, die jeweils durch den Radius  $r'_M$  bzw.  $r'_N$  charakterisiert sind<sup>[\*]</sup>. Im Kristall treten Abstände  $d_{MM}$ ,  $d_{NN}$  und  $d_{MN}$  auf. Die Abstände werden als spannungsfrei („strain free“) bezeichnet, wenn sie der Berührung von Atomen entsprechen, ohne daß diese deformiert werden müssen. Für spannungsfreie MM-, NN- und MN-Kontakte gilt daher  $d_{MM} = 2r'_M$ ,  $d_{NN} = 2r'_N$  bzw.  $d_{MN} = r'_M + r'_N$ . Wählt man für die Darstellung des Strain-Parameters die Form  $(2r'_M - d_{MM})/2r'_N$ , so lassen sich die Bedingungen für Spannungsfreiheit der verschiedenen Abstandsarten jeweils als lineare Funktionen des Radienquotienten  $r'_M/r'_N$  beschreiben. Das Vorgehen sei am Beispiel der Zinkblende-Struktur erläutert.

Wie Figur 1 zeigt, besteht die Struktur von ZnS aus zwei um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschobenen flächenzentriert kubischen (fcc) Gittern. Die kürzesten interatomaren Abstände betragen  $d_{MM} = d_{NN} = a\sqrt{2}/2$  und  $d_{MN} = a\sqrt{3}/4$ . Daraus erhält man die Geradengleichungen für Spannungsfreiheit der verschiedenen Abstände:

$$\text{MM: } \frac{2r'_M - d_{MM}}{2r'_N} = 0$$

$$\text{NN: } \frac{2r'_M - d_{MM}}{2r'_N} = \frac{r'_M}{r'_N} - 1$$

$$\text{MN: } \frac{2r'_M - d_{MM}}{2r'_N} = \left(1 - \sqrt{\frac{2}{3}}\right) \frac{r'_M}{r'_N} - \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Diese in Figur 2 gezeichneten Geraden repräsentieren die geometrischen „Vorgaben“ der Zinkblende-Struktur. Jede der im ZnS-Typ kristallisierenden Verbindungen läßt sich über den experimentell bestimmten Abstand  $d_{MM, \text{exp}}$  und

[\*] Die Schreibweise  $r'$  soll andeuten, daß die Radienwerte an die Koordinationszahl angepaßt wurden. Die Art der Anpassung ist in [4], S. 146 und 150, beschrieben (vgl. Abschnitt 3.5). Der Wert für die dichteste Kugelpackung wird als  $r$  bezeichnet.

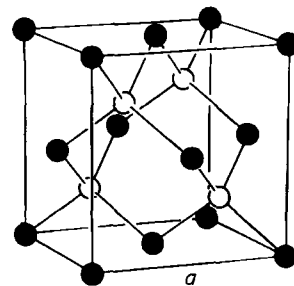


Fig. 1. Elementarzelle von ZnS ( $a$  = Gitterkonstante).

die für die beteiligten Elemente tabellierten Atomradien  $r_M$  und  $r_N$ <sup>[\*]</sup> als Punkt im n.n.d. darstellen. Wie Figur 2 zeigt, konzentrieren sich alle Punkte um die Gerade spannungsfreier MN-Kontakte. Die Schlußfolgerung, daß der ZnS-Typ offensichtlich von den MN-Kontakten „lebt“, entspricht der gängigen Betrachtung der ZnS-Struktur als einer Anordnung mit starken Bindungen zwischen M- und N-Atomen.

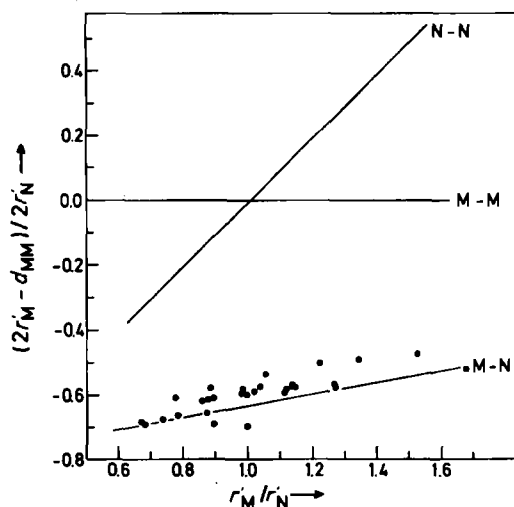


Fig. 2. Nächste-Nachbarn-Diagramm (n.n.d.) für den ZnS-Typ [4]. Die Geraden entsprechen der Spannungsfreiheit („strain freeness“) für die bezeichneten Atomkontakte. Die Punkte charakterisieren reale Verbindungen, deren Radienwerte auf die Koordinationszahl 4 umgerechnet sind (vgl. Fußnote [\*] auf dieser Seite).

Ein auf den ersten Blick ganz anderes Ergebnis erhält man für typische intermetallische Phasen wie die sogenannten Laves-Phasen (Fig. 3). Die Verteilung der Punkte, die die existierenden Verbindungen bezeichnen, hat mit dem Verlauf der Geraden, welche die Spannungsfreiheit für die verschiedenen interatomaren Abstände bedeuten, kaum etwas zu tun. Vielmehr bekommt man den Eindruck, daß es bei den Laves-Phasen keine bevorzugten Atomkontakte gibt, sondern durch Deformation aller Atome eine ausgewogene gegenseitige Anpassung erreicht wird. Dieses Ergebnis entspricht wiederum der gängigen Vorstellung, daß in Legierungen eine Präferenz für Bindungen zwischen speziellen Atomsorten fehlt und vielmehr die Bildung einer topologisch dichten Packung wichtig ist. Die Laves-Phasen erweisen sich als ein ideales System zur Prüfung der Matrix-Effekte, d. h. des Einflusses der Packung auf die Entstehung individueller Atomabstände.

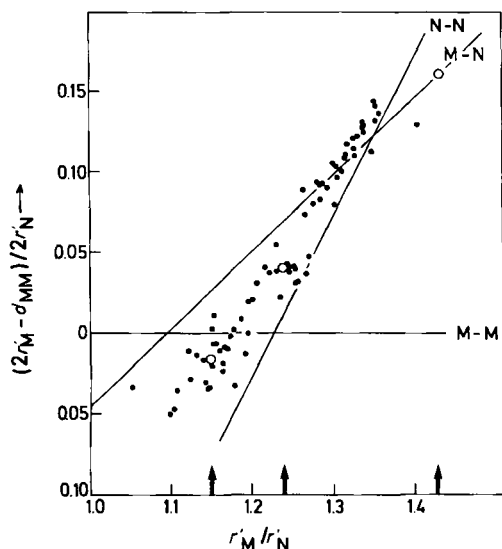


Fig. 3. Nächste-Nachbarn-Diagramm (n.n.d.) für die im  $\text{MgZn}_2$ -Typ kristallisierenden Laves-Phasen. Für die Konstruktion der Geraden wurden ideale Parameter zugrundegelegt (siehe Abschnitt 2.2). Die Positionen von  $\text{CsNa}_2$  ( $r_M/r_N = 1.43$ ),  $\text{KNa}_2$  (1.24) und  $\text{CsK}_2$  (1.15) sind besonders hervorgehoben.

## 2.2. Laves-Phasen

Unter dem Begriff Laves-Phasen sind intermetallische Phasen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MN}_2$  zusammengefaßt, deren Strukturen zu drei eng verwandten Typen gehören (vgl. [4]). Im kubischen  $\text{MgCu}_2$ -Typ (Fig. 4) findet man eine Anordnung der M-Atome wie in der Diamant-Struktur. Jedes M-Atom ist von 12 N- und 4 M-Atomen umgeben (konventionelle Koordinationszahl  $\text{cn} = 16$ ), und jedes N-Atom hat je 6 nächste M- und N-Atome ( $\text{cn} = 12$ ). In  $\text{MgZn}_2$  liegt eine hexagonale Stapelung vor, und  $\text{MgNi}_2$  zeigt wechselnde hexagonale und kubische Stapelungen der gleichen typischen Struktureinheit. Die kürzesten interatomaren Abstände sind für den kubischen  $\text{MgCu}_2$ -Typ  $d_{\text{MM}} = a\sqrt{3}/4$ ,  $d_{\text{NN}} = a\sqrt{2}/4$  und  $d_{\text{MN}} = a\sqrt{11}/4$ .

Unter der Voraussetzung idealer Lageparameter und  $c/a$ -Verhältnisse sind die Koordinationszahlen und die Verhältnisse einander entsprechender Abstände in allen Laves-Phasen gleich. Ausgehend vom beobachteten Abstandsverhältnis  $d_{\text{MM}}/d_{\text{NN}} = \sqrt{3}/2$  definierte Laves für ein Modell starrer Kugeln den „idealen“ Radienquotienten  $r_M/r_N = 1.225$ , bei dem sich jeweils die M-Atome und die

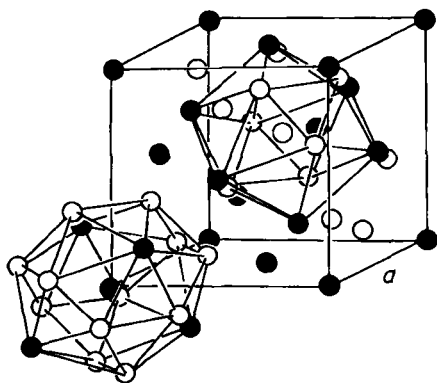


Fig. 4. Elementarzelle der  $\text{MgCu}_2$ -Struktur mit eingezeichneten Koordinationspolyedern um die Mg- und Cu-Atome [4]. Die gefüllten Kreise stellen die Mg-Atome dar.

N-Atome untereinander berühren (nach Pearson Spannungsfreiheit der MM- und NN-Kontakte). Nach Laves treten die Phasen gehäuft um den Idealwert auf [5–7]. Wenn der Radienquotient für zwei Metalle dagegen erheblich von diesem Wert abweicht, so bewirkten in der Regel zusätzliche starke chemische Bindungen die Stabilisierung der Struktur. Geradezu als Beleg für diese Auffassung führte Laves das Beispiel der Verbindung  $\text{KNa}_2$  an [8]: Starke chemische Bindungen zwischen den Atomen fehlten, und die Verbindung existierte daher nur, weil der Radienquotient  $r_K/r_{\text{Na}} = 1.24$  dem idealen Wert sehr nahe komme. Schon Pearson [4] weist jedoch auf die geringe Signifikanz dieses „idealen“ Radienquotienten hin.

Mit der Auffindung und strukturellen Charakterisierung der Verbindungen  $\text{CsK}_2$  [9] und  $\text{CsNa}_2$  [10] wird auch die Beweisführung mit  $\text{KNa}_2$  durchbrochen. Vor allem  $\text{CsNa}_2$  weicht mit  $r_{\text{Cs}}/r_{\text{Na}} = 1.43$  erheblich von dem „Idealwert“ ab und hat dennoch nicht die Möglichkeit, die geometrisch bedingte Destabilisierung durch Bildung starker (heteropolarer) Bindungen auszugleichen, wie es beispielsweise bei einer Verbindung  $\text{KPb}_2$  aufgrund des größeren Elektronegativitätsunterschiedes möglich ist.

Aus Figur 3 geht hervor, daß sich keine der Phasen im Schnittpunkt der Geraden für spannungsfreie MM- und NN-Kontakte (idealer Radienquotient) befindet; eher beobachtet man eine Häufung um den Schnittpunkt der Geraden für spannungsfreie NN- und MN-Kontakte. Insbesondere die Abweichung von der horizontal verlaufenden Geraden der MM-Kontakte ist auffallend; so sind die Abstände  $d_{\text{CsCs}} = 487$  bzw.  $557$  pm in  $\text{CsNa}_2$  bzw.  $\text{CsK}_2$  [7] in einem Fall kleiner, im anderen größer als der Abstand im elementaren Cesium ( $532$  pm). Man könnte versucht sein, die Abstandsverkürzung von  $d_{\text{CsCs}}$  in  $\text{CsNa}_2$  einer Verstärkung der Cs—Cs-Bindungen gegenüber dem Element zuzuschreiben; es erweist sich jedoch, daß diese Verkürzung mit dem Einfluß der Matrix beschrieben werden kann, in die die Cs-Atome eingebettet sind.

Der Einfluß der Matrix zeigt sich noch deutlicher bei der Verbindung  $\text{K}_7\text{Cs}_6$  [9]. In der Struktur treten  $\text{Cs}_2$ -Hanteln mit noch kürzeren Abständen  $d_{\text{CsCs}} = 469$  pm auf [7]. Sie erreichen mit ihrer Schrumpfung um ca. 12% gegenüber dem Element Cesium fast den in Abschnitt 1 erwähnten Wert für CsH. Dennoch konnte nachgewiesen werden [12–14], daß auch diese Abstände in  $\text{K}_7\text{Cs}_6$  nichts mit der Bildung starker Cs—Cs-Bindungen zu tun haben, sondern praktisch ausschließlich aus der Packung folgen. So bietet sich ein unmittelbarer Anschluß an die Diskussion der Bindung zwischen Metallatomen in zweikernigen Übergangsmetallkomplexen, die in ein verbrückendes Gerüst von Liganden „eingespannt“ sind (vgl. Abschnitt 1).

Im Nächste-Nachbarn-Diagramm lassen sich die Punkte für  $\text{CsNa}_2$ ,  $\text{KNa}_2$  und  $\text{CsK}_2$  durch eine Gerade verbinden, deren Analyse zu einem interessanten Ergebnis führt: Die interatomaren Abstände in den drei Verbindungen folgen der Beziehung  $d = F(r_M + 2r_N)$ . Das heißt, für jeden Abstand ist einerseits die nach der Zusammensetzung gewichtete Radiensumme maßgebend, andererseits ein aus der

[\*] Anhand der röntgenographisch bestimmten thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Alkalimetalle und binären Mischkristalle [11] wurden die Gitterkonstanten [8–10] auf Raumtemperatur extrapoliert:  $a = 790.0$ ,  $c = 1312.6$  pm ( $\text{CsNa}_2$ );  $a = 749$ ,  $c = 1229$  pm ( $\text{KNa}_2$ );  $a = 912.1$ ,  $c = 1484.6$  pm ( $\text{CsK}_2$ ).

speziellen Geometrie folgender Faktor  $F$ . Für die kürzesten Abstände  $d_{MM}$ ,  $d_{MN}$  und  $d_{NN}$  wurden  $F_{MM}=0.740$ ,  $F_{MN}=0.708$  und  $F_{NN}=0.604$  ermittelt<sup>[9]</sup>. Die drei Verbindungen gehorchen offensichtlich bei der Justierung der interatomaren Abstände lediglich dem für alle einheitlichen geometrischen Zwang des speziellen Strukturtyps. Die gefundene Gerade im n.n.d. ist, da die chemische Bindung sehr ähnlich wie in den reinen Alkalimetallen selbst ist, weitgehend Ausdruck für die Bestimmung der interatomaren Abstände durch die Packung.

Nicht die nächsten Nachbarn bestimmen mit der einfachen Summe ihrer Radien den kleinsten Abstand, wie man es bei Ionenkristallen gewöhnt ist, sondern die Gesamtheit aller Atome bestimmt *alle* Abstände. Ein wahrhaft demokratisches Prinzip!

Um Mißverständnissen vorzubeugen: Natürlich suchen sich die Atome eine für sie optimale Anordnung, so daß der geometrische Zwang des speziellen Strukturtyps besser als Bedingung seitens der Atome für die Bildung einer geeigneten Struktur zu bezeichnen ist. Pseudopotentialrechnungen<sup>[12-14]</sup> für die binären Alkalimetall-Systeme führen in diesem Zusammenhang zu einem interessanten Ergebnis. Die effektiven interatomaren Paarpotentiale ergeben sich aus der Balance abstoßender Wechselwirkungen der Ionenrümpfe und anziehender Bandstruktur-Beiträge (Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkungen). Wie Figur 5 zeigt, folgen die interatomaren Abstände in der Laves-Phase  $\text{CsK}_2$  weitgehend den Minima der Paarpotential-Funktionen für ein Gemisch dieser Zusammensetzung. Die Bildung der  $\text{MgZn}_2$ -Struktur entspricht somit der Ansammlung möglichst vieler Atome der richtigen Sorte um jedes Atom, nahe dem Minimum des jeweiligen Paarpotentials. Für  $\text{KNa}_2$  und  $\text{CsK}_2$  ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Gitterkonstanten und Ortsparametern; der Vollständigkeit halber sei jedoch erwähnt, daß die Existenz von  $\text{CsNa}_2$  ohne die Annahme von d-Band-Beiträgen durch diese Rechnungen nicht verifiziert werden kann.

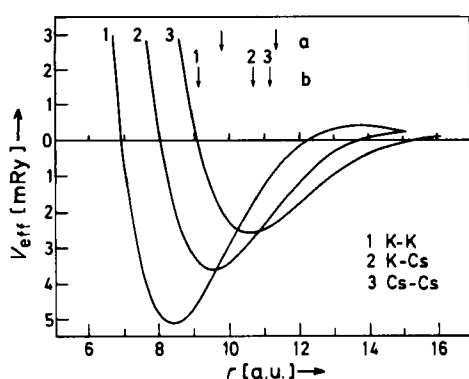


Fig. 5. Effektive interatomare Paarpotentiale für eine Legierung  $\text{KCso.5}$  [12, 13]. Die Pfeile geben die Atomabstände im Mischkristall (a) bzw. in der Laves-Phase  $\text{CsK}_2$  (b) an (vgl. Text).

Figur 6 zeigt, daß die Mehrzahl aller Laves-Phasen der für  $\text{CsNa}_2$ ,  $\text{KNa}_2$  und  $\text{CsK}_2$  typischen Geraden recht gut folgt. Vor allem bei den durch Kreuze gekennzeichneten Verbindungen sind jedoch erhebliche und systematische Abweichungen festzustellen. In diesen Verbindungen liegen Elektronegativitätsunterschiede  $\Delta\chi > 1$  vor, d. h. hete-

ropolare Bindungen führen zu Abstandsverkürzungen und Veränderungen der relativen Atomgrößen, die sich in zu großen Werten für die Strain-Parameter äußern. Damit deutet sich einerseits ein Weg an, die auf die Packung (Vorgabe durch die Gerade) und auf starke chemische Bindungen zurückführbaren Einflüsse (Abweichungen von der Geraden) zu unterscheiden. Andererseits machen diese mit zusätzlichen Effekten erkläraren Abweichungen deutlich, daß es wenig sinnvoll ist, die Analyse der Packungseffekte in einem Strukturtyp anhand aller bekannten Beispiele zu beginnen; vielmehr sollte man sich zunächst auf das Verhalten der Verbindungen konzentrieren, bei denen weitgehendes Fehlen derartiger zusätzlicher Effekte anzunehmen ist.

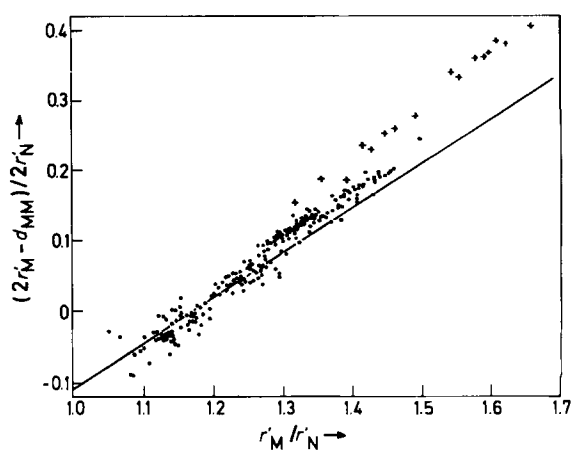


Fig. 6. Strain-Parameter für die Gesamtheit der kubischen und hexagonalen Laves-Phasen [4]. Die eingezeichnete Gerade verläuft durch die Punkte für  $\text{CsNa}_2$ ,  $\text{KNa}_2$  und  $\text{CsK}_2$ . Bei den durch Kreuze gekennzeichneten Verbindungen haben die Komponenten Elektronegativitätsunterschiede  $\Delta\chi > 1.0$ .

### 2.3. Vegard-Regel

Bei der Untersuchung von Mischkristallen verschiedener Kalium- und Ammoniumsalze stellte Vegard<sup>[15]</sup> fest, daß die Gitterkonstante eines Mischkristalls linear mit dessen Zusammensetzung variiert. Für einen Mischkristall der Zusammensetzung  $\text{MN}_2$  haben die Atome daher nach der Vegardschen Regel einen nur gemittelt meßbaren kürzesten Abstand  $d_0 = (1/3) \cdot (d_M + 2d_N)$ , wobei  $d_M$  und  $d_N$  die kürzesten Atomabstände in den reinen Elementen M und N bedeuten. Entspricht die Struktur des Mischkristalls einer dichtesten Kugelpackung, so ist der Atomabstand  $d_0 = (2/3) \cdot (r_M + 2r_N)$  unmittelbar aus den für die Koordinationszahl 12 tabellierten Atomradien berechenbar. Für andere Atomanordnungen, z. B. in Mischkristallen kubisch-raumzentrierter Metalle, sind die Radien auf die geltende Koordinationszahl umzurechnen, so daß die Vegard-Regel dann der Formulierung

$$d_0 = \frac{2}{n+1} (r'_M + nr'_N) = \frac{2f}{n+1} (r_M + nr_N) \quad (1)$$

entspricht. Über den Faktor  $f$  erfolgt die Anpassung der Radien an die jeweils geltenden Koordinationszahlen.

Die für die geordneten Laves-Phasen der Alkalimetalle gefundene Beziehung entspricht weitgehend der Vegard-Beziehung für ungeordnete Phasen. Im Mischkristall wird

für  $n=2$  jedoch über *einen* Faktor  $F=0.667$  trotz unterschiedlicher Atomgröße nur *ein* gemittelter kürzester Abstand erlaubt. Dagegen kommt es über die Unterschiede in den Faktoren  $F$  bei den geordneten Verbindungen zu einer „Entspannung“ der individuellen Atomkontakte: Bei den Laves-Phasen der Alkalimetalle haben die großen M-Atome einen um den Faktor 1.225 größeren Abstand voneinander als die kleinen N-Atome.

In der Gleichbehandlung aller Atome ist der Grund dafür zu sehen, daß Mischkristalle gewöhnlich nicht mehr gebildet werden können, wenn die Gitterkonstanten der reinen Komponenten sich um mehr als 15% unterscheiden. Hingegen zeigt Figur 6 die weitgehende Erfüllung eines linearen Zusammenhangs nach Art der Vegard-Beziehung innerhalb einer sehr viel größeren Spanne von Radienquotienten für die (geordneten) Laves-Phasen.

Ein quantitatives Verstehen der Vegard-Regel für Mischkristalle fehlt bisher. Tatsächlich gibt es viele Abweichungen von dieser Regel, so daß sich die meisten Arbeiten eher mit Begründungen für beobachtete Abweichungen als mit der Regel selbst befassen. Eine Gegenüberstellung<sup>[16]</sup> der zahlreichen Modelle und ihre Überprüfung an realen Systemen läßt erkennen, daß quantitative Voraussagen nur bedingt möglich sind. Vielleicht lernt man die Regel besser anhand ihrer erweiterten Gültigkeit bei geordneten Phasen kennen, weil die Atomgrößen hier stärker differieren können, und weil ein wesentliches Problem entfällt, nämlich die allgemein angenommene, im speziellen Fall jedoch gewöhnlich unbewiesene statistische Verteilung der Atome im Mischkristall.

Alternativ zur Regel von der Abstandsadditivität formulierte Biltz<sup>[17]</sup> nach Vorarbeiten von Niggli<sup>[18]</sup> sowie Fajans und Grimm<sup>[19]</sup> die Regel von der Volumenadditivität, welche heute bisweilen als Zen-Regel<sup>[20]</sup> bezeichnet wird. Biltz kam zu diesem Ergebnis durch die Auswertung umfangreicher experimenteller Befunde, und er zeigte in seinem Buch, daß sowohl der Satz von der Radienadditivität als auch der von der Volumenadditivität Näherungsregeln sind, die jeweils für verschiedene Stoffklassen, aber auch für dieselbe Stoffklasse gültig sein können. Beide Zusammenhänge sind in Figur 7 für die nur aus Alkalimetallen gebildeten Laves-Phasen dargestellt. Es ergeben sich erhebliche Abweichungen von einer Volumenadditivität der

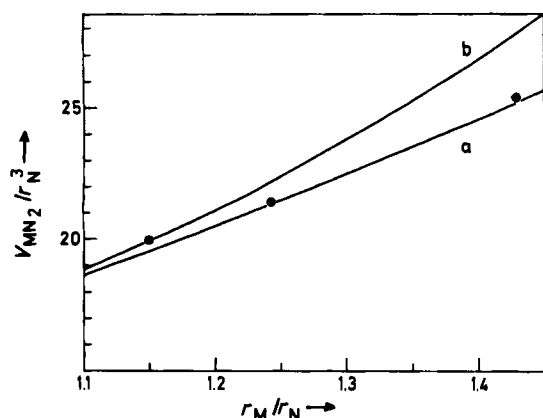


Fig. 7. Reduzierte Volumina der Laves-Phasen  $\text{KNa}_2$ ,  $\text{CsNa}_2$ ,  $\text{CsK}_2$  (vgl. Fußnote [\*] auf S. 96). Es wurden tabellierte Atomradien [21] benutzt; die Volumina gelten jeweils für eine Formeleinheit. Die ausgezogenen Kurven repräsentieren die Grenzfälle (a) Radienadditivität [in Analogie zur Vegard-Regel  $V = (2 \cdot 0.74/\sqrt{3})^3 (r_M + r_N)^3$ ] und (b) Volumenadditivität [ $V = 4\sqrt{2} (r_M^3 + 2r_N^3)$ ].

Elemente. Sehr viel genauer lassen sich die gemessenen Volumina der Verbindungen aus den (gleichfalls direkt gemessenen) Abständen in den Metallen reproduzieren, wenn man sie nach der Zusammensetzung wichtet [Gleichung (1)]. Die Kontraktion resultiert aus der höheren Packungsdichte, die die verschiedenen großen Atome in der Verbindung (gegenüber den Elementen) realisieren können.

Im folgenden wird nicht eine weitere Bestätigung der Vegard-Regel anhand geordneter Verbindungen angestrebt. Vielmehr soll ein Weg zum quantitativen Verständnis dieser bei den Laves-Phasen der Alkalimetalle so augenfälligen und genau eingehaltenen Beziehung gesucht werden, um ihre Gültigkeit und Grenzen auch bei anderen Verbindungsgruppen klären zu können.

Die Idee, die interatomaren Abstände in einer Verbindung über die nach der Zusammensetzung gewichteten Radien zu berechnen, ist nicht neu. Shoemaker und Shoemaker<sup>[22]</sup> benutzten sie zur Analyse der Frank-Kasper-Phasen<sup>[23,24]</sup>, deren Strukturen dichtesten Tetraederpackungen entsprechen. Villars et al. versuchen in gleicher Weise, Voraussagen über neue intermetallische Verbindungen zu gewinnen<sup>[25]</sup>. Als erster äußerte Pauling<sup>[26]</sup> diese Idee, nachdem Geller<sup>[27]</sup> aufgrund seiner Untersuchungen an  $\text{Al}_5$ -Verbindungen ( $\beta$ -W- oder  $\text{SiCr}_3$ -Typ) die Gültigkeit der „resonating valence bond theory“ in Frage gestellt und für diesen Strukturtyp einen speziellen Atomradien-Satz vorgeschlagen hatte. Pauling konnte nachweisen, daß die konventionellen Atomradien – einzelne Werte müssen allerdings um bis zu 5% verändert werden – bei einer Wichtung nach der Zusammensetzung im Verhältnis 1:3 sehr viel bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden ergeben als die speziellen Radienwerte. Der Entgegnung von Geller<sup>[28]</sup> folgte eine Erwiderung Paulings<sup>[29]</sup>, in der er seine Argumente anhand des  $\text{AuCu}_3$ -Typs bekräftigte. Der letzte Akt des Dramas ist zitierenswert<sup>[30]</sup>: “The writer believes that his position regarding the various aspects of the  $\beta$ -W type structure has been made abundantly clear in his two papers (Geller, 1956, 1957) and, therefore, that there is no point in his further discussing this most recent paper (Pauling, 1957).”

### 3. Suchen

Die Strukturen kovalenter oder ionischer Verbindungen einerseits und Legierungen andererseits unterscheiden sich offenbar wesentlich darin, daß die kürzesten interatomaren Abstände im einen Fall der einfachen Radiensumme und im anderen Fall der nach der Zusammensetzung gewichteten Radiensumme entsprechen. Zur Untersuchung, welcher Zusammenhang gilt, eignen sich Nächste-Nachbarn-Diagramme, weil jede Art der Radienwichtung jeweils einer Geraden entspricht. Darüber hinaus wird diese Form der Darstellung im folgenden gewählt, weil in den veröffentlichten Diagrammen<sup>[4]</sup> schon eine Fülle von Daten über bekannte Verbindungen graphisch aufbereitet ist.

#### 3.1. Stöchiometrische und geometrische Beziehungen

Die Analyse soll zunächst auf Legierungen mit der allgemeinen Formel  $\text{MN}_n$  beschränkt bleiben, die eine Vegard-

Beziehung für geordnete Phasen befolgen (vgl. Abschnitt 2.3), und danach erweitert werden.

Eine lineare Beziehung zwischen den Größen der Atome – ausgedrückt durch ihre Radien – und den Atomabständen in einer Struktur findet durch Umformung des Ausdrucks  $d_{MM} = F_{MM}(r'_M + nr'_N)$  mit  $F_{MM} = 2 - 2\alpha$  im n.n.d. eine Darstellung als Gerade:

$$\frac{2r'_M - d_{MM}}{2r'_N} = \alpha \frac{r'_M}{r'_N} - n(1 - \alpha) \quad (2)$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt:

$$\alpha = 1 - \frac{d_{MM}}{d_0(n+1)} \quad (3)$$

Das Ergebnis für Legierungen ist schematisch in Figur 8 zusammengefaßt<sup>[31]</sup>. Demnach existiert für jeden Wert von  $n$  ein Geradenfächer, der im n.n.d. vom Punkt  $(-n/-n)$  ausgeht. Innerhalb einer Gruppe gleich zusammengesetzter Verbindungen  $MN_n$  ( $n = \text{const.}$ ) haben verschiedene Strukturtypen unterschiedliche Steigungen  $\alpha$  der zugehörigen Geraden, die damit „Leitlinien“ für die verschiedenen Typen darstellen.

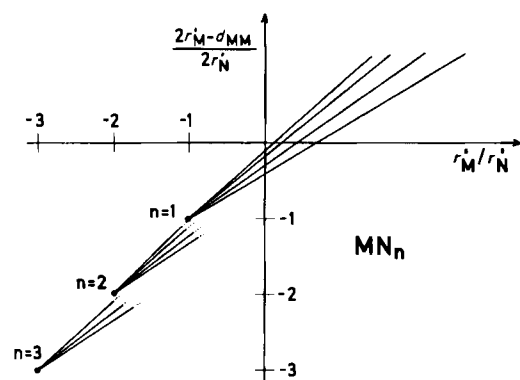


Fig. 8. Die Darstellung aller Strukturfamilien für Legierungsphasen mit konstanter Zusammensetzung  $MN_n$  ( $n = \text{const.}$ ) entspricht nach Gleichung (2) jeweils einem Geradenfächer mit dem Ursprung  $(-n/-n)$  im Nächste-Nachbarn-Diagramm (n.n.d.) [31].

In Beziehung (3) sind alle Größen durch Zusammensetzung und Kristallstruktur bestimmt. Für den in Abschnitt 2.1 vorgestellten ZnS-Typ gilt z.B.  $n=1$ ,  $d_{MM} = a\sqrt{2}/2$  und  $d_0 = d_{MN} = a\sqrt{3}/4$ . Die nach den Gleichungen (2) und (3) für den ZnS-Typ konstruierte Gerade im n.n.d. ist mit der Geraden für spannungsfreie MN-Kontakte identisch. Gleichung (3) beschreibt jedoch vor allem Legierungen korrekt, deren Strukturen nicht von der Bedingung geprägt werden, daß die MN-Kontakte spannungsfrei sein sollen. Hierfür ist die  $AuCu_3$ -Familie ein Beispiel.

### 3.2. Die $AuCu_3$ -Struktur

In einem flächenzentriert kubischen Gitter haben die Atome 12 äquidistante Nachbarn. Besetzt man Eckpunkte und Flächenmittelpunkte der Elementarzelle mit verschiedenartigen Atomen M und N, so erhält man den sehr einfachen  $AuCu_3$ -Typ, der von einer Vielzahl intermetallischer Verbindungen gebildet wird. Da beide Atomarten

weiterhin wie in einer dichtesten Kugelpackung umgeben sind, kann man zur Berechnung der Strain-Parameter und Radienquotienten auf die unveränderten tabellierten Metall-Radien<sup>[21]</sup> zurückgreifen und hat keine Komplikationen durch eine fehlerhafte Berücksichtigung der Koordinationszahlen in den Verbindungen zu befürchten.

Die interatomaren Abstände betragen  $d_{MM} = a$  und  $d_{MN} = d_{NN} = a/\sqrt{2}$ . Mit  $d_0 = d_{MN} = d_{NN}$  resultiert für die Geradensteigung  $\alpha = 0.6465$ . Das Ergebnis ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß die Kontaktabstände zwischen den Atomen im kubisch dicht gepackten Mischkristall und in der Verbindung  $AuCu_3$  mit gleichfalls dichtester Packung der einfachen Vegard-Regel folgen [ $d_0 = (2/4) \cdot (r_M + 3r_N)$ ].

Wie Figur 9 zeigt, gibt die berechnete Gerade für den  $AuCu_3$ -Typ die Verteilung der bekannten Beispiele im n.n.d. zufriedenstellend wieder; sie stellt geradezu das „Rückgrat“ der Strukturfamilie dar. Besonders hervorgehoben ist das Paar  $CuAu_3$  und  $AuCu_3$ . Die berechneten Gitterkonstanten stimmen gut mit den beobachteten Werten überein [ $a_{0, \text{exp.}} = 395.3$ ,  $a_{0, \text{ber.}} = 396.2$  pm für  $CuAu_3$  (Mischkristall) und  $a_{0, \text{exp.}} = 374.8$ ,  $a_{0, \text{ber.}} = 373.0$  für  $AuCu_3$ ]. Erhebliche Abweichungen von der berechneten Position findet man (erwartungsgemäß) bei den aus Metallen mit sehr unterschiedlicher Elektronegativität gebildeten Phasen wie  $LiAu_3$  oder  $PbCa_3$  (vgl. Diskussion zu Fig. 6).

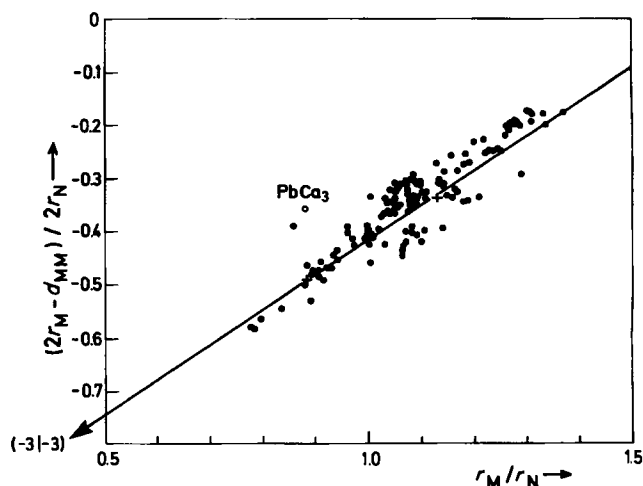


Fig. 9. Verteilung der Verbindungen vom  $AuCu_3$ -Typ [32, 33] im Nächste-Nachbarn-Diagramm. Die eingezeichnete Gerade geht durch den Punkt mit den Koordinaten  $(-3/-3)$  und hat die Steigung  $\alpha = 0.6465$ . Kreuze bezeichnen die Phasen  $AuCu_3$  und  $CuAu_3$ . Als Beispiel für Abweichungen aufgrund großer Elektronegativitätsunterschiede der beteiligten Elemente ist  $PbCa_3$  hervorgehoben.

### 3.3. Strukturfelder für Verbindungen MN

Legierungsartige und salzartige Verbindungen der Zusammensetzung MN sollten sich um Geraden im n.n.d. gruppieren, welche jeweils – strukturbedingt – unterschiedliche Steigungen aufweisen, jedoch aufgrund der Zusammensetzung, aber bei Ionenkristallen auch wegen der geltenden einfachen Radienadditivität den gemeinsamen Schnittpunkt  $(-1/-1)$  haben. Einige Strukturtypen für die Zusammensetzung MN sind in Figur 10 erfaßt. Die punktweise Darstellung der Vielzahl von Einzelphasen

wurde hierfür von *Pearson*<sup>[4]</sup> übernommen. Die Radienwerte  $r'$  sind den unterschiedlichen Koordinationszahlen angepaßt (vgl. Fußnote <sup>[\*]</sup> auf S. 95). Die nach den Gleichungen (2) und (3) mit  $d_0 = d_{MN}$  berechneten Leitlinien entsprechen den von *Pearson* konstruierten Geraden für spannungsfreie MN-Kontakte.

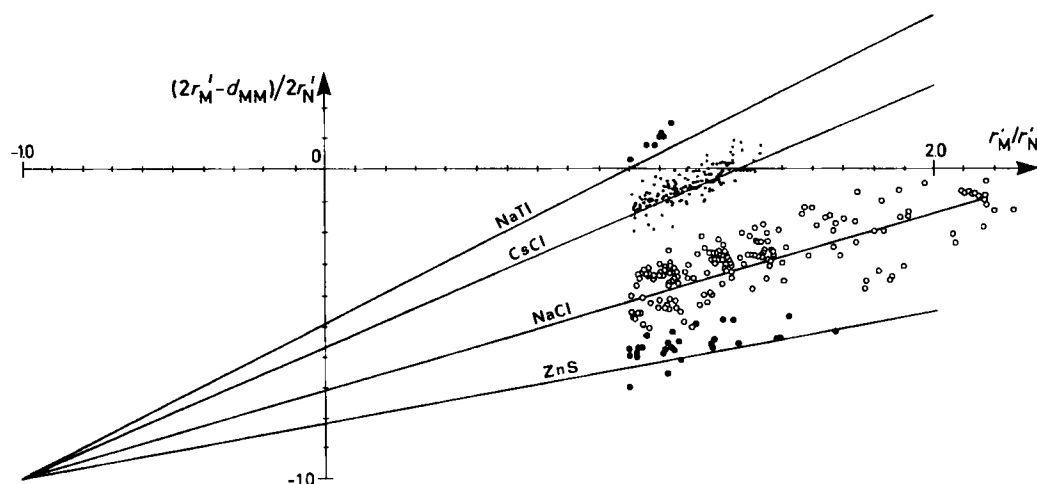


Fig. 10. Darstellung der Verbindungen vom NaTi-, CsCl-, NaCl- und ZnS-Typ im Nächste-Nachbarn-Diagramm. Die Verteilungen der Verbindungen wurden den Einzeldiagrammen [4] entnommen und berücksichtigen die jeweiligen Koordinationszahlen (vgl. Fußnote <sup>[\*]</sup> auf S. 95). Die Verbindungen gruppieren sich um die nach den Gleichungen (2) und (3) konstruierten Geraden, die den Geraden für spannungsfreie MN-Kontakte entsprechen.

Die Ansammlung aller Phasen um die jeweiligen Geraden für spannungsfreie MN-Kontakte läßt nach den einleitenden Bemerkungen nicht zwangsläufig den Schluß zu, Bindungen zwischen M- und N-Atomen seien für die Struktur maßgebend (vgl. Abschnitt 2.1), sondern sie folgt unmittelbar aus der Zusammensetzung  $MN_1$  unter der Randbedingung, daß gleichartige Atome stets mindestens so weit wie verschiedenartige voneinander entfernt sind. Nicht daraus, daß die Verbindungen jeweils die „Leitlinien“ für spannungsfreie MN-Kontakte befolgen, lassen sich Rückschlüsse auf die chemische Bindung in dieser Verbindungsgruppe ziehen, sondern nur aus den Abweichungen von der zugehörigen struktur- und stöchiometriespezifischen Geraden. Diese Abweichungen können sich in der Streuung der Punkte für einzelne Verbindungen äußern, die besonders ausgeprägt beim NaCl-Typ ist. Sie können aber auch als systematische Abweichungen aller Verbindungen wie im Fall des NaTi-Typs sichtbar werden.

Der zuletzt erwähnte NaTi-Typ (Zintl-Phase) ist besonders interessant; die Abweichungen der hierzu gehörenden Verbindungen von der „Leitlinie“ lassen sich leicht erklären. In diesem Typ kristallisieren als binäre Verbindungen  $LiZn$ ,  $LiCd$ ,  $LiAl$ ,  $LiGa$ ,  $LiIn$ ,  $NaIn$  und  $NaTi$ . Wie Figur 11 zeigt, bilden M- und N-Atome für sich Diamant-Strukturen, die in Richtung einer der Achsen um  $a/2$  gegeneinander verschoben sind. *Zintl et al.*<sup>[34]</sup> deuteten diesen Aufbau bereits mit dem Vorliegen starker hetero- und homöopolarer Bindungen. Danach ist NaTi als  $Na^+Ti^-$  formulierbar; das mit einem Atom von Elementen der vierten Hauptgruppe isoelektronische Ion  $Ti^-$  bildet ein kovalent gebundenes Gerüst mit Diamant-Struktur, dessen Lücken die Kationen besetzen. Diese einfache Deutung der Struktur findet eine Bestätigung durch Störungsrechnungen<sup>[35]</sup>,

die zeigen, daß Elektronendichte von den Na-Atomen in die Bereiche zwischen den Ti-Atomen übertragen wird. Mit dieser Deutung ist die Volumenkontraktion und die daraus resultierende Position aller Zintl-Phasen oberhalb der in Figur 10 eingezeichneten Geraden auf starke chemische Bindungen zurückzuführen. Bemerkenswert ist, daß

der Anschluß aller Verbindungen an die Bedingung spannungsfreier NN-Kontakte<sup>[4]</sup> der hier erläuterten Beschreibung der chemischen Bindung in den Zintl-Phasen entspricht. Dennoch sollte an die enge strukturelle Verwandtschaft dieser Phasen mit typischen Legierungssystemen wie die bei anderen Valenzelektronenkonzentrationen (*Hume-Rothery*<sup>[36]</sup>) gebildeten Messingphasen erinnert werden.

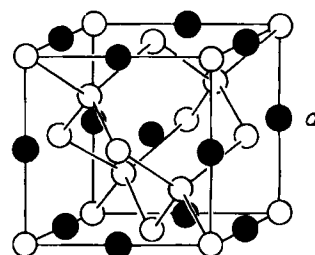


Fig. 11. Elementarzelle der NaTi-Struktur. Die diamantartig aufgebaute Ti-Teilstruktur (leere Kreise) ist durch Verbindungsstriche hervorgehoben.

Die Besonderheit der NaTi-Struktur im Vergleich zu den anderen MN-Typen besteht darin, daß die kürzesten MM-, NN- und MN-Abstände identisch sind. Alle Abstandsarten entsprechen gleichermaßen  $d_0$ , ganz im Gegensatz zu beispielsweise den Verhältnissen in ZnS. Die Gleichheit aller Abstandsarten macht den NaTi-Typ zu einem „geordneten Mischkristall“ mit der Zusammensetzung MN (vgl. Abschnitt 2.3). Es verwundert daher nicht, daß das Phasenfeld für diesen Typ (Fig. 10) sehr klein ist und den Wert  $r_M/r_N = 1.15$  nicht wesentlich überschreitet. Eine Anordnung der Atome wie im CsCl-Typ, der von einer Vielzahl intermetallischer Verbindungen gebildet wird (z. B.  $CsAu = Cs^+Au^-$ , aber auch  $LaMg$ )<sup>[32]</sup>, ist in der Spann-

weite tolerierbarer Radienquotienten nicht ganz so wählerisch.

Eine weitere Konsequenz der Gleichheit von  $d_{MM}$ ,  $d_{NN}$  und  $d_{MN}$  im NaTl-Typ ist, daß der Wert für die Geradensteigung  $\alpha$  für alle bekannten MN-Typen bei der NaTl-Struktur ein Maximum erreicht. (Für beliebige Zusammensetzungen kann  $\alpha$  nicht größer als 1 werden.) Mit der oberen Begrenzung des Geradenfächers für MN-Typen stellt sich natürlich sofort die Frage nach einer unteren Begrenzung. Offensichtlich vertritt für dreidimensional verknüpfte Strukturen der ZnS-Typ diese untere Grenze. Kleinere Werte für  $\alpha$  sind jedoch möglich, wenn die dreidimensionale Verknüpfung in niedrigerdimensionale Bindungsverbände aufbricht. So berechnet man für die Struktur von BN den Wert  $\alpha = 1 - \sqrt{3}/2 = 0.134$ . Geht man für Kristalle aus zweiatomigen Molekülen davon aus, daß van-der-Waals-Kontakte die kleinstmöglichen Abstände  $d_{MM}$  sind, so erhält man Werte  $\alpha \leq 0$  (z. B. für CO). Allerdings gibt es keine definierten Geraden mehr, da intra- und intermolekulare Abstände nicht streng korreliert sind.

### 3.4. Elemente als Grenzfälle von MN-Strukturen

Die in Figur 10 wiedergegebenen Beispiele wurden ausgewählt, weil die einfache Radiensumme und die nach der Zusammensetzung  $MN_1$  gewichtete Summe identisch sind und weil als Grenzfälle aller aufgeführten Typen auch Elementstrukturen existieren. Wie Figur 12 zeigt, geht sowohl der NaTl- als auch der CsCl-Typ bei Atomgleichheit in das kubisch-raumzentrierte (bcc) Gitter über; dieses Elementgitter ist daher auf beiden Geraden vertreten. Das kubisch-primitive Gitter des  $\alpha$ -Poloniums repräsentiert den Grenzfall für die NaCl-Struktur, und die Diamant-Struktur bildet den Grenzfall des ZnS-Typs.

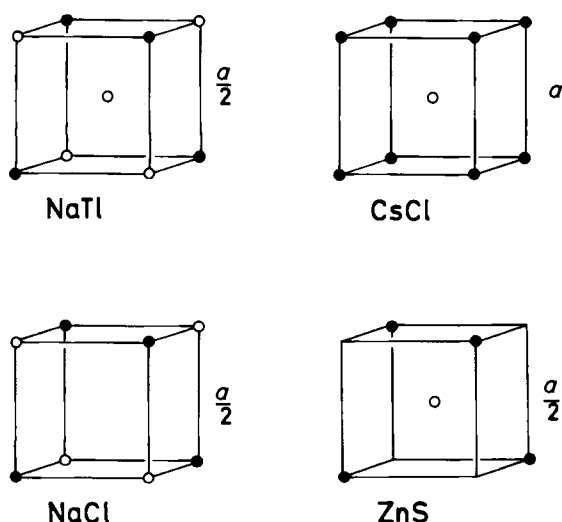


Fig. 12. Anordnungen benachbarter Atome im NaTl-, CsCl-, NaCl- und ZnS-Typ. Bei Atomgleichheit entarten der NaTl- und CsCl-Typ zum kubisch-raumzentrierten Gitter, der NaCl-Typ zum kubisch-primitiven Gitter, und aus dem ZnS-Typ geht die Diamant-Struktur hervor.

In den Elementen ist  $r_M = r_N$ , und es fehlen jegliche heteropolare Bindungsanteile. Deshalb können die Strukturen als „Eichnormale“ für die nach den Gleichungen (2)

und (3) berechneten Geraden dienen, wenn es darum geht, den Schritt zur Verallgemeinerung von den jeweils strukturspezifischen  $r'$ -Werten zu den für die dichteste Kugelpackung tabellierten Metall-Radien  $r$  zu machen. Wie ändern sich die kürzesten Atomabstände, die bei den Elementen dem doppelten Radienwert gleichgesetzt werden, in Abhängigkeit von der Koordinationszahl?

Tabelle 1 bietet eine Gegenüberstellung der experimentell bestimmten Atomabstände und der aus den tabellierten Metall-Radien<sup>[21]</sup> berechneten Abstände für die hier erörterten Elemente. Da die veränderten Koordinationszahlen nicht berücksichtigt sind, treten selbstverständlich erhebliche Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Abständen auf. Es ist jedoch auffallend, daß das Verhältnis der Werte bei den kubisch-raumzentriert kristallisierenden Metallen nahezu konstant ist, obwohl der größte aufgeführte Abstand mehr als den doppelten Wert des kleinsten hat. Dagegen variiert das Verhältnis bei den übrigen Elementen erheblich; für das graue Zinn ist es um nahezu 8% größer als für den Diamant. Fragt man nach der Ursache dieser Unstimmigkeiten, so findet man rasch eine (oberflächliche) Erklärung mit allerdings weitreichenden Konsequenzen.

Tabelle 1. Vergleich der experimentell bestimmten Atomabstände in einigen Elementen [37] mit der Summe der Metall-Radien nach [21].

Strukturtyp	Element	$d_{exp}$ [pm]	$2r$ [pm] [21]	$d_{exp}/2r$
kubisch-raumzentriertes Gitter	$\alpha$ -Fe	248.2	255.4	0.972
	W	274.1	281.6	0.973
	Li	303.9	312.4	0.973
	K	462.8	475.2	0.974
	Cs	531.8	546.2	0.974
kubisch-primitives Gitter	P(6)	238	256	0.930
	$\alpha$ -Po	336.6	352	0.956
Diamant	C	154.5	183.2	0.843
	Si	235.2	263.8	0.892
	Ge	245.0	273.8	0.895
	$\alpha$ -Sn	281.0	309.0	0.909

### 3.5. Metall-Radien

Die Abstände zwischen Atomen in einem Element sind einfach und sehr genau zu messen. Als Meßwerte sind sie jedoch kaum hilfreich, um Voraussagen über Abstände in Verbindungen zu ermöglichen. Zunächst müssen aus den Einzelwerten in einheitlichem Vorgehen Bezugswerte, z. B. „Atomradien“, abgeleitet werden, und hierzu kann man unterschiedliche Funktionen benutzen. Da derartige Radien jedoch für die Beschreibung der Abstände in Verbindungen kombiniert werden, ist es sinnvoll, für alle Werte die gleiche Normierungsfunktion zu verwenden.

Die Unstimmigkeiten bei den Werten in Tabelle 1 rühren zunächst daher, daß die heute von vielen Chemikern, Kristallographen, Metallurgen und Physikern benutzten Metall-Radien<sup>[21]</sup> mit unterschiedlichen Funktionen aus den Atomabständen in den Elementen abgeleitet wurden. Nur die zur Ermittlung des jeweiligen Einzelwertes benutzte Funktion ist geeignet, den für die dichteste Kugelpackung angegebenen Wert auf beliebige Koordinations-



zahlen umzurechnen. Allein die im flächenzentriert kubischen Elementgitter direkt als halbe Atomabstände gemessenen Radien bedürfen daher keiner Diskussion. Die aus Gittern mit hexagonal dichtester Packung ermittelten Radien sind jedoch bereits mit Annahmen behaftet; denn in welcher Weise ist die *effektive* Koordinationszahl als Funktion des  $c/a$ -Verhältnisses in diesen Gittern berücksichtigt? Bei den schon mehrfach diskutierten kubisch-raumzentrierten Metallen gibt es zum Glück einige, die zugleich kubisch-flächenzentriert kristallisieren und uns somit eine empirische Funktion für die Umrechnung aller übrigen raumzentriert kubischen Metalle schenken. Nur: Der Benutzer der Tabellen sollte keine andere als diese Korrekturfunktion auf die davon betroffenen Radien anwenden. Besonders problematisch sind jedoch alle Radien der nichtmetallischen oder halbmetallischen Elemente; denn sie sind von Strukturen mit niedrigen Koordinationszahlen, die sich häufig mit klassischen ganzzahligen Werten nicht beschreiben lassen, extrapoliert. Diese Extrapolation erfolgt nach *Pauling*<sup>[38]</sup>, und die verwendete Funktion ist von grundsätzlich anderer Natur als die vorher erwähnte. Tabelle 1 deutet die Größe des Fehlers an, den man mit den nach *Pauling* gewonnenen Radien für die Elemente der 4. Hauptgruppe macht, wenn man sie analog zu den Radien für kubisch-raumzentriert kristallisierende Metalle behandelt.

Nun könnte man auf die von *Pauling*<sup>[38]</sup> selbst durch Benutzung nur einer Funktion gewonnenen Metall-Radien zurückgreifen. Das setzt jedoch voraus, daß die inzwischen verfügbaren experimentellen Befunde durch diese Funktion korrekt beschrieben werden.

#### 4. Finden

Die vorangegangene Diskussion führt zu einem schon früher, besonders aber in den letzten Jahren wieder viel bearbeiteten Kernproblem der Chemie, das dem Wunsch entspringt, unter Benutzung einer möglichst einfachen Funktion mit normierten Abständen Voraussagen über Bindungslängen oder Ionenabstände in einer Verbindung mit der auch experimentell erreichbaren Genauigkeit zu errechnen.

Ionenradien sind gewöhnlich auf den Normzustand  $cn=6$  (Kochsalz) bezogen, Metall-Radien auf  $cn=12$ . Die Berechnung der interatomaren Abstände in einer Verbindung durch einfache oder in irgendeiner Art gewichtete Addition der Radien setzt zunächst voraus, daß der Radius  $r_i$  des  $i$ -ten Atoms in einer Struktur mit dem Funktionswert  $f_i$  an die Umgebung des Atoms in der Verbindung angepaßt wird:

$$r'_i = f_i \cdot r_i \quad (4)$$

Chemiker, die sich mit Bindungslängen in Molekülen befassen, sind vielleicht mehr daran gewöhnt, sich auf den Normzustand der „Einfachbindung“ zu beziehen, und dieser Bezugspunkt hat sich auch zunehmend bei der Diskussion komplizierter Festkörperstrukturen eingebürgert. Da jedoch „Koordinationszahl“ und „Bindungsstärke“ miteinander zusammenhängen und das eine durch das andere

ersetzbar ist, entsprechen die unterschiedlichen Bezugspunkte tatsächlich nur Ursprungsverschiebungen.

Das Auffinden einer geeigneten Funktion  $f$  setzt die Lösung zweier Rätsel voraus:

- 1) Welche Farbe hat das Chamäleon „Koordinationszahl“<sup>[39]</sup>?
- 2) Hat es die gleiche Farbe wie der Ast namens „Chemische Bindung“, auf dem es sitzt?

#### 4.1. Koordinationszahl

Aus der Sicht des Bindungslänge-Bindungsstärke-Konzepts<sup>[40]</sup> bilden Atome zu einigen, nicht notwendigerweise allen, benachbarten Atomen starke Bindungen. Die Verteilung der Bindungselektronen (oder Ladungen) eines Atoms (bzw. Ions) auf seine Nachbarn spiegelt sich in den einzelnen Bindungslängen zu den Atomen in der Koordinationssphäre wider. „Die Zahl der starken Bindungen heißt Koordinationszahl“<sup>[40]</sup>. Doch welche Koordinationszahl haben die von zwölf Nachbarn umgebenen Atome in einem Edalgaskristall nach dieser Definition; ist die Koordinationszahl verschwindend klein, und gehorchen die Atomabstände bei einem Koordinationszahl-Wechsel ganz anderen Gesetzen? Die Frage ist berechtigt, weil die hier behandelten intermetallischen Phasen weder van-der-Waals-Kristalle noch Ionenkristalle sind, so daß Koordinationszahl wieder etwas anderes bedeuten könnte.

Letztlich stellt die Koordinationszahl die in eine einzige Zahl komprimierte Beschreibung der Umgebung eines Atoms dar. Die Willkür (oder Wahlmöglichkeit) liegt darin, welche Atome zur Umgebung gezählt werden. Als Kriterium könnte gelten, daß die umgebenden Atome das zentrale „berühren“ sollen. Dann hat das Ion  $I^-$  in  $LiI$ <sup>[39]</sup> zwar die Koordinationszahl 18; doch daran kann man sich gewöhnen. Die Problematik liegt woanders: Für einen Strukturtyp als Ganzes sind auf diese Weise keine charakteristischen Werte anzugeben, weil diese jeweils Funktionen des Radienquotienten (welcher Radien?) für die Einzelverbindung sind.

Gewöhnlich beschreibt man Strukturen durch die Angabe der Atomschwerpunkte. Hält man daran mit der Konsequenz fest, daß sich solcherart „wesenlose“ Atome auch nicht unterscheiden, so sind die Koordinationszahlen von den Einzelverbindungen innerhalb eines Strukturtyps losgelöst. Verschiedene Wege führen dann zum Ziel. Die so erhaltenen Werte sind jeweils effektive Koordinationszahlen ( $ecn$ ), da nicht nur die nächsten Nachbarn eines Atoms, sondern – mit geringerem Gewicht – auch weiter entfernte gezählt werden. Die effektive Koordinationszahl läßt sich mit der Valenz  $v$  des Zentralatoms und der mittleren Bindungsstärke  $\bar{s}$  aller Einzelbindungen in Beziehung setzen:

$$v = ecn \cdot \bar{s} \quad (5)$$

Der „vektorielle“ Weg zur effektiven Koordinationszahl besteht in der Konstruktion der mittelsenkrechten Flächen auf allen Verbindungslinien vom Mittelpunkt des zentralen zu den Mittelpunkten der umgebenden Atome<sup>[23]</sup> und dem Zählen der Flächen des dabei gebildeten Polyeders (Wigner-Seitz-Zelle, Voronoi-Polyeder, Wirkungsbereich).

Das Zählen erfolgt mit unterschiedlichen Gewichten je nach der Größe der betrachteten Flächen des Polyeders<sup>[39,41]</sup>, der Volumina der aus den Polyederflächen und dem Zentrum gebildeten Pyramiden<sup>[41]</sup> oder der Raumwinkel an den Pyramidenspitzen<sup>[42,43]</sup>.

Auf dem „skalaren“ Weg werden nur die *Abstände* zum zentralen Atom für die Ermittlung von dessen Koordinationszahl benutzt. So wurde vorgeschlagen<sup>[44]</sup>, die größte Lücke im Abstandsspektrum aufzusuchen, alle Abstände  $d_j$  bis zu dieser Lücke mit einem Gewicht  $1/d_j$  zu zählen und alle weiteren zu vergessen. Das Suchen der größten Lücke verlangt allerdings bisweilen ein gutes Auge und ist nicht willkürfrei. Das Vorgehen ist objektivierbar, indem Lücken-Suchen und Vergessen einer rasch konvergierenden Funktion überlassen werden, wie sie von *Hoppe* mit ECoN (effective coordination number) vorgeschlagen wird<sup>[7]</sup>: Die Einzelbeiträge aller Nachbarn zur Koordinationszahl werden addiert, und jeder Einzelbeitrag ECoN<sub>j</sub> wird mit steigendem Atomabstand  $d_j$  nach  $\text{ECoN}_j = \exp[1 - (d_j/\bar{d})^6]$  rasch verschwindend klein. Der Bezugsabstand  $\bar{d}$  entspricht einer zuvor aus der Struktur bestimmten „mittleren fiktiven“ Atom- oder Ionengröße<sup>[45,46]</sup>.

Die Funktion ECoN erfüllt zwar vordergründig nur die Pflicht des Vergessens für die weit voneinander entfernten Atome. Ihre Bedeutung reicht jedoch tiefer; denn es läßt sich zeigen<sup>[47]</sup>, daß jeder Summand ECoN<sub>j</sub> der Bindungslänge-Bindungsstärke-Beziehung von *Pauling* in lediglich modifizierter Schreibweise entspricht. Das Ergebnis erfüllt die mathematisch allgemein formulierten Kriterien<sup>[41]</sup> für die Festlegung der Koordinationszahl [vgl. Gleichung (5)]. ECoN ist eine dem „vektoriellen“ Verfahren äquivalente Näherung, deren Brauchbarkeit allerdings von der Güte der Näherung abhängt.

Es liegt nahe, die für die ECoN-Rechnung verwendete fiktive Atomgröße  $2 \cdot \text{MEFAR} = \bar{d}$  zur Ermittlung des Wertes von  $f$  in Gleichung (4) zu benutzen. Die Idee scheint vielversprechend: Mit den Abständen im bcc-Gitter erhält man  $d_0/\bar{d} = 0.976$  in sehr guter Übereinstimmung mit den in Tabelle 1 aufgeführten Werten. Doch die Freude ist kurz: Trotz des erwarteten noch kleineren Quotienten berechnet man für die Diamant-Struktur den Wert 1.000. Das Ergebnis der konventionellen Koordinationszahl  $\text{ECoN} = \text{cn} = 4$  wird mit einem Verlust der Information bezahlt, wie die Radien für dieses Ergebnis zu handhaben sind. Daher muß ein anderer Weg eingeschlagen werden.

## 4.2. Bindungslänge-Bindungsstärke-Konzepte

Seit *Goldschmidt*<sup>[48]</sup> weiß man, daß in Ionenkristallen die Atomabstände mit steigender Koordinationszahl zuneh-

men. Eine Deutung hierfür wurde früh gefunden<sup>[49]</sup>: Ionenabstände ergeben sich aus dem Ausgleich von Coulomb-Anziehung und Born-Abstoßung. Der Abstoßungsterm wird bei einem Koordinationszahlwechsel im wesentlichen proportional zu der Zahl von Berührungen zwischen nächsten Nachbarn – ausgedrückt durch die konventionelle Koordinationszahl  $\text{cn}$  – verändert, während die anziehende Wechselwirkung im Verhältnis der (bei kleinen Koordinationszahländerungen) nur wenig voneinander verschiedenen Madelung-Faktoren  $A$ <sup>[50]</sup> variiert:

$$d = d_0 (A_0 \cdot \text{cn} / A \cdot \text{cn}_0)^{1/(a-1)} \quad (6)$$

In erster Näherung ( $A_0 \approx A$ ) bestimmt die Änderung der Koordinationszahl die Atom- oder Ionengröße. Die Ursache liegt in der raschen Zunahme der Abstoßung, die sich im Bornschen Exponenten  $a$  verbirgt.

Ersetzt man in Gleichung (6) die Zahl nächster Nachbarn ( $\text{cn}$ ) durch die effektive Koordinationszahl  $\text{ecn}$  und diese nach Gleichung (5) durch Valenz und Bindungsstärke, so kommt man durch einen Formalschritt zu dem Zusammenhang zwischen Abständen  $d$  und Bindungsstärken  $s$ , der mit der Näherung  $A \approx A_0$  für kleine Unterschiede in den Koordinationszahlen ( $N = a - 1$ )

$$s = s_0 (d/d_0)^{-N} \quad (7)$$

die Grundlage einer großen Zahl von Arbeiten aus den letzten zehn Jahren ist, vor allem von *Donnay*, *Allmann*, *Brown* und *Shannon*<sup>[2,40,51–62]</sup>, die wichtige Fortschritte in der (empirischen) Erfassung von Atomabständen in Kristallstrukturen brachten.

Mit Gleichung (7) hat sich der Akzent wesentlich verschoben: Nicht mehr die Abstoßung, sondern die Anziehung steht scheinbar im Vordergrund der Betrachtung. Der Schritt zur empirischen Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge kovalenter Bindungen von *Pauling*<sup>[38]</sup> wird damit beiläufig.

Die Länge der CC-Einfach-, -Doppel- und -Dreifachbindung folgt nach *Pauling*<sup>[38]</sup> der Beziehung

$$d = d(1) - F \cdot \lg s \quad (8)$$

Für die ganzzahligen Bindungsordnungen (= Bindungsstärken)  $s = 1, 2, 3$  beträgt  $F = 71 \text{ pm}$ ;  $d(1)$  ist die Einfachbindungslänge. *Pauling* fand, daß auch Teilbindungen ( $s < 1$ ), beispielsweise in Metallen, durch den gleichen Ausdruck mit  $F = 60 \text{ pm}$  beschrieben werden können.

Dem Zusammenhang liegt die plausible Vorstellung zugrunde, daß bei einer Verteilung der verfügbaren Valenzelektronen eines Atoms auf zunehmend mehr Bindungen zu benachbarten Atomen ( $\text{ecn} > 1$ ) die Bindungsstärke jeder einzelnen Bindung abnimmt. Die Verlängerung der interatomaren Abstände beim Übergang von einem kubisch-raumzentrierten Gitter ( $\text{ecn} < 12$ ) zu einer dichtesten Packung kann man damit verstehen.

Läßt man Variationen des Faktors  $F$  in Gleichung (8) über das angegebene Maß hinaus zu, so beschreibt die Gleichung auch Ionenabstände mit befriedigender Genauigkeit<sup>[59]</sup>. Offenbar kann man auf alle Gleichungen (6), (7), (8) zurückgreifen, um die Abhängigkeit von Atomgrößen oder -radien von der Koordinationszahl zu beschreiben,

[\*] Nach [45, 46] werden zunächst mittlere fiktive Ionen- bzw. Atomdurchmesser  $\bar{d}$  für jedes unabhängige Ion oder Atom berechnet (als Radien: MEFIR bzw. MEFAR = Mean Fictive Ionic (Atomic) Radius).

Die empirisch ermittelte Funktion für die Wahrscheinlichkeitsdichte, die hier für den Fall gleich großer Atome vereinfacht ist,

$$\text{ECoN}(h \rightarrow i) = \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i) \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{d(h \rightarrow i)}{d(h \rightarrow j)} \right)^6 \right]$$

führt zur effektiven Koordinationszahl ECoN, indem man sich jeweils auf die fiktive Ionen- bzw. Atomgröße  $\bar{d}_{M,N}$  bezieht ( $n$  = Häufigkeit einer Abstandsart).

obwohl die Gleichungen für unterschiedliche Bindungstypen entwickelt wurden und (scheinbar) unterschiedliche Ursachen zur Veränderung der Atomgrößen führen. Ein genauerer Vergleich der drei Beziehungen zeigt jedoch einen wesentlichen Unterschied: Mit den Gleichungen (6) und (7) wird ein Abstandsunterschied bei veränderter Koordinationszahl bzw. Bindungsstärke berechnet, der proportional zur Atomgröße ist. Dagegen sollte die Abstandsänderung – unabhängig von der Atomgröße – nach Gleichung (8) konstant sein<sup>[4]</sup>.

Die Umwandlung einiger Elemente vom bcc-Gitter in Strukturen mit dichtesten Kugelpackungen ermöglicht eine unmittelbare Prüfung der Beziehungen. Figur 13 zeigt deutlich, daß die Abstandszunahme bei diesem Übergang weitgehend proportional zur Atomgröße ist<sup>[63]</sup>. Sie ist offensichtlich unabhängig von der Valenz des Elements und entspricht im Mittel der eingezeichneten Geraden, die die Bedingung gleicher Volumina für beide Modifikationen wiedergibt. Der aus der Geraden für  $\Delta V = 0$  erhaltene Umrechnungsfaktor für die Abstände in der einen und der anderen Modifikation ist einmal mehr  $f = 0.972$ .

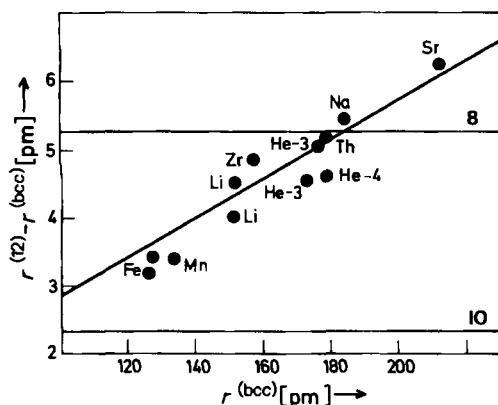


Fig. 13. Verringerung des Atomradius beim Übergang von einer dichtesten Kugelpackung in das kubisch-raumzentrierte (bcc) Gitter für Metalle (sowie Helium), die in beiden Anordnungen kristallisieren [63]. Die nach Pauling [Gleichung (8)] berechneten Korrekturen (für Koordinationszahlen 8 und 10 eingezeichnet) sind unabhängig von der Atomgröße.

Um auch Atome mit sehr unterschiedlicher Größe in eine einheitliche Beschreibung des Zusammenhangs von Bindungsstärke und Bindungslänge einzubeziehen, ist Gleichung (8) um einen Schritt zu weit vereinfacht; modifiziert man sie so, daß sie die Proportionalitätsbedingung erfüllt,

$$d = d(1) \cdot (1 - A \cdot \ln s) \quad (9)$$

so läßt sich zeigen, daß  $A$  nicht konstant ist, sondern als Funktion der Valenz  $v$  eines Elementes durch  $A \approx (B + \ln v)^{-1}$  dargestellt werden kann.

[\*] Zunächst könnte man vermuten, daß die Atomgröße über die Valenz ( $v$ ) – wenige bindende Elektronen gleichbedeutend mit großem Atomdurchmesser – in die Umrechnung eingeht. Man kann sich aber leicht davon überzeugen, daß  $v$  unberücksichtigt bleibt:

$$\begin{aligned} d^{(ecn)} &= d(1) - 60 \cdot \lg(v/ecn) \\ d^{(12)} &= d(1) - 60 \cdot \lg(v/12) \\ d^{(12)} - d^{(ecn)} &= 60 \cdot \lg(12/ecn) \end{aligned}$$

Mit  $B = 3.6$  erhält man ausgehend von den Einfachbindungslängen<sup>[64]</sup>  $d_{C-C} = 154.5$  (Diamant),  $d_{N-N} = 146$  ( $H_4N_2$ ) und  $d_{O-O} = 146.7$  pm ( $H_2O_2$ ) die Doppel- und Dreifachbindungslängen  $d_{C=C} = 133.0$  (exp. 133.4),  $d_{C \equiv C} = 120.4$  (exp. 120.4),  $d_{N=N} = 124.4$  (exp. 122.4),  $d_{N \equiv N} = 111.9$  (exp. 109.4),  $d_{O=O} = 123.0$  pm (exp. 121.1). Die nach Gleichung (9) berechneten Werte entsprechen den experimentell bestimmten Atomabständen etwas besser als die nach Gleichung (8) berechneten. Darüber hinaus beschreibt Gleichung (9) auch den Übergang von dicht gepackten Anordnungen zum bcc-Gitter korrekt (vgl. Abschnitt 4.3) und läßt sich zur Berechnung der interatomaren Abstände in Legierungen, z. B. Laves-Phasen (vgl. Abschnitt 6.2), anwenden.

Gleichung (9) verdeutlicht, daß der vorlogarithmische Faktor  $F$  in Gleichung (8) nicht konstant ist, sondern in Abhängigkeit von dem für  $B$  gewählten Wert (vgl. Abschnitt 7), aber auch in Abhängigkeit von  $d(1)$  und der Valenz  $v$  erhebliche Schwankungen zeigen muß. Für Element-Sauerstoff-Bindungen werden Werte  $75 \leq F \leq 110$  pm angegeben<sup>[56]</sup>. Tatsächlich folgt  $F$  ziemlich genau den Werten von  $d(1)$  und  $v$  und wird für Atomabstände zu einwertigen Kationen wie erwartet maximal. Allerdings ist ein unmittelbarer Vergleich der nach Gleichung (9) berechneten Abstände mit neueren Werten für Element-Halogen- und Element-Chalkogen-Bindungen<sup>[40]</sup> nur cum grano salis möglich, weil bei letzteren auch die Bezugsabstände für die Bindungsstärke  $s = 1$  von den Werten Paulings abweichen. Es gibt jedoch noch einen tieferen Grund für die Schwierigkeiten beim direkten Vergleich: Die Abhängigkeit der Bindungslänge wird auf eine Bindungsstärke (z. B. des Kations) bezogen, wobei man sich im Prinzip auf die Valenzsummenregel Paulings<sup>[65]</sup> stützt. Die nach Gleichung (9) im allgemeinen für das Kation (oder Lewis-Säure) und das Anion (oder Lewis-Base) unterschiedliche Abhängigkeit der Bindungslänge von der Bindungsstärke wird dabei nur in einer Mittelung der Werte erfaßt. Eine über Abstände hinausgehende Inkrementierung (Radien) erscheint daher auch für die neueren Bindungslänge-Bindungsstärke-Konzepte<sup>[40, 51–62]</sup> sinnvoll und wünschenswert.

#### 4.3. Koordinationszahl und Atomradien

Die Diskussion hat gezeigt, daß es viele Wege zur Ermittlung der effektiven Koordinationszahl eines Atoms in einer Kristallstruktur gibt. Auch der anschließende Schritt der Justierung der Atomgröße für eine spezielle Koordinationszahl – ausgehend vom tabellierten Radienwert für die dichteste Kugelpackung  $r$  – kann formal unterschiedlich vollzogen werden.

Als „heterogen“, aber rechnerisch einfach erweist sich folgender Gesamtweg: Die mit den Mehrfachbindungen des Kohlenstoffs „geeichte“ Gleichung (9) liefert zusammen mit Gleichung (5) den einfachen Ausdruck

$$f = r^{(ecn)}/r = 0.59 + 0.38 \lg(ecn) \quad (10)$$

Damit erhält man beispielsweise  $f = 0.973$  für das kubisch-raumzentrierte Gitter in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Fig. 13 und Tabelle 1), wenn man den mit Polyederverfahren ermittelten Wert  $ecn \approx 10.2$ <sup>[43]</sup> einsetzt. Wird eine einfachere Alternative für die aufwen-

digen Polyederverfahren gesucht, so bietet sich der „skalare“ Weg mit ECoN an. Allerdings wurde im Zusammenhang mit Gleichung (5) bereits auf Probleme bei ECoN aufmerksam gemacht, die von der Relativität der Funktion herrühren. Nimmt man ECoN jegliches Beiwerk und bezieht alle Abstände  $d_j$  eines Atoms zu seinen Nachbarn auf den kürzesten,  $d_{i0}$ , so bekommt man für jedes Atom  $i$  die Beziehung ( $\text{ecn} \approx \text{ECoN}'$ ):

$$\text{ECoN}'_i = \sum_{j=0}^{\infty} \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{i0}} \right)^5 \right] \quad (11)$$

Der Exponent 5 ist so gewählt, daß in Kombination mit Gleichung (10) die Atomgröße im kubisch-raumzentrierten Gitter richtig erfaßt wird. Das Gleichungssystem (10), (11) beschreibt die im folgenden ausgewählten Beispiele intermetallischer Phasen mit guter Genauigkeit. Das Verfahren ist bequem; denn wegen der raschen Konvergenz von Funktion (11) genügt es, sich auf Abstände zu beschränken, die den jeweils kürzesten um maximal 50% übertreffen. Dennoch ist der „heterogene“ Weg aufgrund der Verschiedenheit der Einzelschritte unbefriedigend, und seine Mängel werden bei kleinen Koordinationszahlen deutlich, bei denen Funktion (11) die entfernten Nachbarn zu stark unterdrückt (vgl. Abschnitt 7). Der „heterogene“ Weg ist daher höchstens als Indiz für die Unteilbarkeit der Chemie hervorzuheben.

Der „homogene“ Weg ist vorzuziehen; er heißt so, weil die gleiche Funktion zur Ermittlung der effektiven Koordinationszahl sowie auch der Atomgröße in Abhängigkeit von der Koordinationszahl verwendet wird. Mit der Bindungslänge-Bindungsstärke-Beziehung (7) sind beide Schritte leicht durchführbar: Zuerst wird  $\text{ecn}^*$  und anschließend die Radienanpassung  $f^*$  für diese Koordinationszahl berechnet.

Die Valenz  $v$  eines Atoms  $i$  entspricht der Summe aller Bindungen, die von ihm ausgehen:

$$v_i = \sum_j s_{ij} = \sum_j (d_{ij}/d(1))_i^{-N} = \text{ecn}^*_i (d_{i0}/d(1))_i^{-N}$$

Der Einfachbindungslänge  $d(1)$  ist – der Name sagt es – die Bindungsstärke  $s = 1$  zugeordnet. Die effektive Koordinationszahl  $\text{ecn}^*_i$  gibt an, wieviele Atome in der Entfernung  $d_{i0}$  anstelle der quasi-unendlich vielen Atome im Gitter mit den Abständen  $d_{ij}$  die Valenz des zentralen Atoms sättigen.

$$\text{ecn}^*_i = \sum_{j=0}^{\infty} (d_{ij}/d_{i0})^{-N} \quad (12)$$

Im zweiten Schritt

$$f^* = r^{\text{ecn}^*}/r = (\text{ecn}^*/12)^{1/N} \quad (13)$$

deutet die Angabe „12“ für die Koordinationszahl in einer dichtesten Kugelpackung jedoch schon auf den Preis hin, der für die Durchsichtigkeit des Vorgehens nach den Gleichungen (12) und (13) zu entrichten ist. Mit  $N=6$ , d.h. dem in vielen Halogenid- und Oxid-Systemen<sup>[40]</sup> gefundenen Exponenten, erhält man den ungewohnten Wert  $\text{ecn}^* = 14.45$  anstelle der konventionellen Koordinationszahl 12 in der dichtesten Kugelpackung, und auch mit

$N=8$  ist  $\text{ecn}^* = 12.79$  erhöht. Sieht man in der effektiven Koordinationszahl eines Atoms jedoch ein Maß für seine Wechselwirkungen mit der gesamten Umgebung<sup>[41]</sup>, so ist diese Erhöhung nicht abwegig.

Ein Nachteil von Funktion (12) gegenüber Funktion (11) ist die relativ langsame Konvergenz. Die Berechnungen für die folgenden Beispiele wurden daher mit  $N=8$  und Summationen bis zu einem Abstandsverhältnis  $d_j/d_0 = \sqrt{3}$  durchgeführt. Der so erhaltene (in Gleichung (13) anstelle von „12“ einzusetzende) Wert  $\text{ecn}^* = 12.67$  für die dichteste Kugelpackung ergibt gegenüber der vollständigen Gittersumme nur noch einen Fehler von ca. 0.1% im Wert von  $f^*$ .

## 5. Ergebnis

Die Beschreibung einer Kristallstruktur durch ihre Atomabstände führt zum Verlust der Information über Richtungen. Auf verschlungenen Pfaden, über die Angabe effektiver Koordinationszahlen für die Atome, läßt sich der Verlust zumindest teilweise wettmachen. Jeder einzelne Wert besagt für sich genommen nichts; die Kombination aller enthält hingegen eine verschlüsselte Aussage über die Gesamtanordnung. Die Gesamtheit ist als Summe einzelner, allerdings an die Gesamtheit angepaßter Atome der jeweiligen Größe  $d_{i0}$  beschreibbar [vgl. Gleichung (4)]. Für eine Struktur mit gleich großen Atomen ist die Atomgröße mit dem jeweils kürzesten Abstand  $d_{i0}$  zu Nachbaratomen identisch. Nimmt man an, daß diese Aussage im Mittel auch für verschieden große Atome gilt, so erhält man mit  $z$  = Zahl der Atome in der Elementarzelle den (nur für gleich große Atome trivialen) Ausdruck:

$$\sum_{i=1}^z 2f_i \cdot r_i/d_{i0} = z \quad (14)$$

In dieser Formulierung enthält jeder Summand den für das Atom  $i$  individuell kürzesten Abstand  $d_{i0}$ . Man kann sich leicht davon überzeugen, daß Beziehung (14) von dieser „Relativität“ befreit werden kann, indem  $f_i$  jeweils durch das Gleichungssystem (12), (13) ausgedrückt wird, d.h. das Ergebnis ist unabhängig vom gewählten Bezugsabstand ( $\sqrt[4]{12.67/2} = 0.6868$ ).

$$\sum_{i=1}^z \left( \sum_{j=0}^{\infty} d_{ij}^{-8} \right)^{1/8} \cdot r_i = 0.6868 \cdot z \quad (15)$$

Werden die Abstände  $d_j$  für einen kubischen Kristall als Bruchteile der Gitterkonstanten in Gleichung (15) eingesetzt (z.B.  $z=1$  in der primitiven Zelle,  $d_0 = a\sqrt{3}/2$  ( $8\times$ ),  $d_1 = a$  ( $6\times$ ),  $d_2 = a\sqrt{2}$  ( $12\times$ ), ... für das kubisch-raumzentrierte Gitter), so wird unmittelbar die Gitterkonstante  $a$  als Funktion der Metall-Radien erhalten. Bezieht man  $d_{ij}$  auf  $d_{MM}$  (vgl. Abschnitt 2.1), so erhält man diese Abstandsart ausgedrückt als Funktion der Metall-Radien und kann die (Koordinationszahl-korrigierte) Steigung  $\alpha$  der Vegard-Geraden im n.n.d. errechnen.

Summiert man in den Gleichungen (14) und (15) über die gesamte Zahl  $z$  der Atome in der Elementarzelle, so stellen beide Gleichungen Verallgemeinerungen von Gleichung (1) dar und beziehen sich auf Mischkristalle und ge-

ordnete Legierungen. In diesen Systemen wird *allen* Atomen ein weitgehend gleiches Gewicht bei der Bildung *aller* interatomarer Abstände zugebilligt. Die Aussage kann jedoch nicht allgemein gelten, sondern trifft nur dann zu, wenn das Abstandsspektrum in einer Verbindung nur wenig voneinander verschiedene kürzeste Werte für alle Abstandsarten enthält. Dies setzt hohe Koordinationszahlen voraus, wie sie für die topologisch dichten Packungen in Legierungsstrukturen typisch sind. Strukturen mit vergleichsweise niedrigen Koordinationszahlen, wie sie bei Verbindungen mit starken kovalenten oder ionischen Bindungen auftreten, werden dagegen nur von den kürzesten Bindungen wesentlich beeinflusst. Ist der kürzeste Abstand  $d_0$  in einer Struktur also von der Art  $d_{MN}$ , und ist dieser Abstand kürzer als  $d_{MM}$  und  $d_{NN}$ , so kann die Summation in den Gleichungen (14) oder (15) im einfachsten Fall bei  $i=2$  beendet werden, wenn die Summanden nach der Größe  $d_{i0}$  geordnet werden. In diesem Falle gilt, unabhängig von der Zusammensetzung, die geläufige Beziehung mit einfacher Radienadditivität  $d_0 = f_M r_M + f_N r_N$ . Sie bedeutet Spannungsfreiheit für die MN-Kontakte<sup>[4]</sup> und ist als Gerade im n.n.d. darstellbar, welche die für eine Wichtung nach der Zusammensetzung errechnete „Leitlinie“ mit der Steigung  $\alpha$  bei  $r_M/r_N \approx 1$  schneidet, eine geringere Steigung  $\alpha'$  als diese hat und nahezu durch den Punkt  $(-1/-1)$  geht.

Tritt der gegenüber allen anderen Abstandsarten deutlich kürzeste Abstand in der Struktur dagegen zwischen gleichartigen Atomen, gewöhnlich denen der Mehrheitskomponente ( $d_0 = d_{NN}$ ) auf, so kann (muß aber nicht!) diese Abstandsart die übrigen beherrschen. In diesem Falle richten sich alle Abstände nach  $d_0 = 2f_N r_N$ , und das Strukturfeld wird durch die Gerade mit der Steigung  $\alpha'' = 1$  beschrieben.

Facit: Ein Strukturtyp ist im n.n.d. durch eine „Leitlinie“ charakterisiert, die „Vegard-Verhalten“ entspricht und durch Wichtung der Radien nach der Zusammensetzung erhalten wird. Sie trifft das Feld der in diesem Typ kristallisierenden Verbindungen in der Nähe von  $r_M/r_N = 1$ . Wie weitgehend die Verbindungen über einen größeren Bereich des Radienquotienten der „Leitlinie“ folgen, hängt von dem Abstandsspektrum im gegebenen Strukturtyp ab. Ist die Steigung  $\alpha$  der Leitlinie klein, so ist

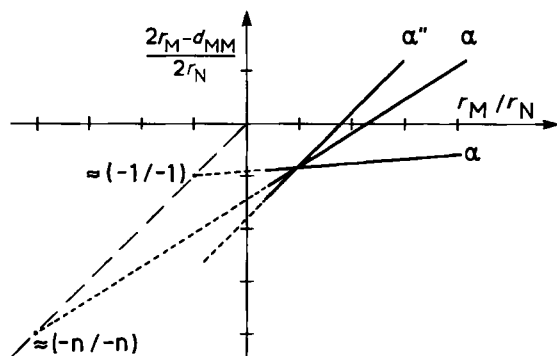


Fig. 14. Schematische Darstellung der Verteilung von Phasen im Nächste-Nachbarn-Diagramm (n.n.d.). Eine „Leitlinie“ bildet die durch Wichtung der Radien nach der Zusammensetzung erhaltene Gerade mit der Steigung  $\alpha$ . Sind die Abstände  $d_{MN}$  die kürzesten, so folgen die Verbindungen der Geraden für einfache Radienadditivität ( $\alpha'$ ); sind die Abstände  $d_{NN}$  die kürzesten, so können sie die Dimension der Verbindung allein bestimmen ( $\alpha''$ ). Die folgenden Nächste-Nachbarn-Diagramme werden mit den Radien  $r$  für die dichteste Kugelpackung konstruiert.

dies gleichbedeutend mit einer großen Abstandsdifferenzierung und niedrigen Koordinationszahlen in der Struktur, so daß die Verbindungen der Bedingung einfacher Radienadditivität für die Abstände  $d_{MN}$  folgen ( $\alpha'$ ). Ist der kürzeste Abstand dagegen von der Art  $d_{NN}$ , so ist die Steigung  $\alpha''$  der zugehörigen strukturspezifischen Geraden eins und damit maximal. Das Ergebnis ist schematisch in Figur 14 zusammengefaßt.

## 6. Beispiele

Auf die Überschrift „Demokratie und Individualität“ wurde verzichtet. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Rechnungen für die im folgenden erläuterten Strukturtypen.

### 6.1. Elemente

Es werden nur die Radien derjenigen Elemente diskutiert, die schon in Abschnitt 3.4 ausgewählt wurden. Tabelle 3 zeigt eine Gegenüberstellung der Atomradien für die bei Raumtemperatur und Normaldruck kubisch-raumzentriert kristallisierenden Metalle. Die von Teatum, Gschneidner und Waber<sup>[21]</sup> benutzte empirische Korrekturfunktion entspricht im Ergebnis weitgehend der im vorliegenden Beitrag benutzten Funktion (15). Die Werte stimmen innerhalb 0.7 pm überein; insgesamt sind die neu berechneten Radien geringfügig größer als die bisher veröffentlichten. Die Relevanz der nach den Gleichungen (12) und (13) berechneten Radien für die Elemente der 4. Gruppe muß noch in einem größeren Umfeld überprüft werden (vgl. Abschnitt 7). Immerhin lassen sich beide Modifikationen des Zinns angenähert mit einem Radienwert innerhalb des gleichen Formalismus beschreiben. In der Struktur des (metallischen) weißen Zinns ( $\beta$ -Sn) ist jedes Atom von Nachbarn mit folgenden Abständen umgeben:  $4 \times 302.2$ ,  $2 \times 318.2$ ,  $4 \times 376.8$ ,  $8 \times 442.0$ ,  $4 \times 476.4$  und  $4 \times 493.1$  pm. Nach Gleichung (12) haben die Atome in  $\beta$ -Sn die effektive Koordinationszahl  $ecn^* = 6.575$ . Der mit diesem Wert nach Gleichung (13) berechnete kürzeste Abstand ist  $d_0 = 298$  pm; nach den Gleichungen (10), (11) erhält man  $d_0 = 299$  pm.

### 6.2. Noch einmal Laves-Phasen

Bei einer Analyse aller genau charakterisierten Laves-Phasen zeigte Pearson<sup>[66,67]</sup>, daß diese Strukturfamilien bezüglich der in ihnen auftretenden Verbindungen sehr inhomogen sind. Die streuenden Punkte im Nächste-Nachbarn-Diagramm (Fig. 6) lassen sich für den  $MgCu_2$ -Typ in Gruppen ordnen. Durch eine lineare Funktion der Atomradien mit bis zu 4 anpaßbaren Parametern können die Gitterkonstanten der zu einer Gruppe gehörenden Verbindungen (z. B. Lanthanoide(Ln)/Platinmetalle, Ln/Mn, Ln/Al...) mit hoher Genauigkeit ( $\leq 1$  pm) dargestellt werden. Die Chemie dieser Verbindungsklasse (Packung und chemische Bindungen) verbirgt sich in 9 Gleichungen mit 23 freien Parametern für den  $MgCu_2$ -Typ und in 20 Gleichungen mit insgesamt 56 Parametern für den  $MgZn_2$ -Typ<sup>[68]</sup>. Der Weg früherer Versuche, zu einer möglichst einfachen und einheitlichen Beschreibung für die gesamte

Tabelle 2. Daten und Geradengleichungen für die Darstellung einiger Strukturtypen im Nächste-Nachbarn-Diagramm [4] ( $x=r_M/r_N$ ;  $y=(2r_M-d_{MM})/2r_N$ ;  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  vgl. Abschnitt 5). Die Rechnungen wurden mit den Gleichungssystemen (10), (11) oder (15) durchgeführt. Abstände in pm.

Strukturtyp	berücksichtigte Nachbarn	Geradengleichungen	
NaTi	M: 4 M( $a\sqrt{3}/4$ ), 4 N( $a\sqrt{3}/4$ ), 6 N( $a/2$ ), 12 M( $a\sqrt{2}/2$ ) N: wie M	(15)	$\alpha: y=0.5138x-0.4862$ $\alpha'': y=x-0.9725$
CsCl	M: 8 N( $a\sqrt{3}/2$ ), 6 M( $a$ ), 12 M( $a\sqrt{2}$ ) N: wie M	(15)	$\alpha: y=0.4386x-0.5615$
NaCl	M: 6 N( $a/2$ ), 12 M( $a\sqrt{2}/2$ ), 8 N( $a\sqrt{3}/2$ ) N: wie M	(15)	$\alpha: y=0.3453x-0.6548$
ZnS	M: 4 N( $a\sqrt{3}/4$ ), 12 M( $a\sqrt{2}/2$ ) N: wie M	(15)	$\alpha: y=0.2880x-0.7120$
MgCu <sub>2</sub>	M: 12 N( $a\sqrt{11}/4$ ), 4 M( $a\sqrt{3}/4$ ) N: 6 N( $a\sqrt{2}/4$ ), 6 M( $a\sqrt{11}/4$ )	(15)	$\alpha: y=0.6450x-0.7670$
CaF <sub>2</sub>	M: 8 N( $a\sqrt{3}/4$ ), 12 M( $a\sqrt{2}/2$ ) N: 4 M( $a\sqrt{3}/4$ ), 6 N( $a/2$ ), 12 N( $a\sqrt{2}/2$ )	(10),(11)	$\alpha: y=0.4912x-0.9687$ $\alpha': y=0.2368x-0.7265$
AuCu <sub>3</sub>	M: 12 N( $a\sqrt{2}/2$ ) N: 4 M( $a\sqrt{2}/2$ ), 8 N( $a\sqrt{2}/2$ )	(10),(11)	$\alpha: y=0.6465x-1.0608$
SiCr <sub>3</sub>	M: 12 N( $a\sqrt{5}/4$ ), 8 M( $a\sqrt{3}/2$ ), 12 N( $a\sqrt{13}/4$ ) N: 2 N( $a/2$ ), 4 M( $a\sqrt{13}/4$ ), 8 N( $a\sqrt{3}/8$ )	(15)	$\alpha: y=0.6134x-1.1637$ $\alpha': y=0.2267x-0.7758$
AsNa <sub>3</sub>	M: 3 N(294.3), 2 N(299.7), 6 N(330.5) N <sub>1</sub> : 3 M(294.3), 6 N(330.5), 6 N(420.1), 2 N(450.0) N <sub>2</sub> : M(299.7), N(300.6), 3 N(330.1), 3 M(330.5), 3 N(330.5), 3 N(420.1)	(10),(11)	$\alpha: y=0.6062x-1.1816$ $\alpha': y=0.1907x-0.7801$
BaCd <sub>11</sub>	M: 8 N(373), 2 N(387), 8 N(387), 4 N(418) N <sub>1</sub> : 4 N(316), 8 N(324), 2 M(387) N <sub>2</sub> : 4 N(292), 4 N(294), 2 N(316), 2 M(418) N <sub>3</sub> : N(292), N(294), N(296), 2 N(300), N(303), N(306), 2 N(324), N(328), M(373), M(378)	(15)	$\alpha: y=0.8536x-1.8569$ $\alpha'': y=x-2.0220$
BaHg <sub>11</sub>	M: 9 N(362.5), 5 N(372.8), 8 N(391.8) N <sub>1</sub> : 12 N(305.0), 24 N(523.3) N <sub>2</sub> : 3 N(297.1), 3 N(297.3), 3 N(368.5), 3 M(391.8), 3 N(420.2) N <sub>3</sub> : 2 N(297.1), 2 N(297.3), 4 N(304.9), 2 M(362.5), N(420.2), 4 N(467.7), 4 N(473.5), 2 N(488.6) N <sub>4</sub> : 5 N(305.0), 4 N(309.9), 2 N(368.5), M(372.8), 2 N(431.3), 4 N(473.5), 2 N(488.5)	(15)	$\alpha: y=0.8380x-1.9595$

Stoffklasse auf Kosten der Einzelgenauigkeit zu kommen<sup>[69]</sup>, wird hier um der hohen Einzelgenauigkeit willen bewußt verlassen.

Das Ergebnis eigener Untersuchungen ist in Figur 15 dargestellt, die die für den MgCu<sub>2</sub>-Typ und den MgZn<sub>2</sub>-Typ (ideales  $c/a$ -Verhältnis) berechnete strukturspezifische

Gerade sowie die Positionen der Verbindungen zwischen Alkalimetallen, Aluminium und Lanthanoiden wiedergibt. Die Verbindungen zwischen den „ähnlichen“ Metallen Aluminium und Lanthanoiden wurden ausgewählt, um qualitativ den Einfluß schwacher chemischer Wechselwirkungen zu zeigen.

Tabelle 3. Vergleich der tabellierten [21] und der aus den gemessenen Gitterkonstanten mit Gleichung (15) berechneten Metall-Radien für (A) die bei Normalbedingungen kubisch-raumzentriert kristallisierenden Metalle [37], (B) die im Diamant-Typ kristallisierenden Elemente der 4. Hauptgruppe [37]. Der Wert für C wurde mit Gleichung (10) berechnet (vgl. Abschnitt 7).

	Element	$a$ [pm]	$r$ nach [21]	$r$ nach (15)
(A)	$\alpha$ -Fe	286.6	127.4	127.6
	Cr	288.5	128.2	128.5
	V	302.6	134.6	134.7
	Mo	314.7	140.0	140.1
	W	316.5	140.8	140.9
	Ta	330.6	146.7	147.2
	Nb	330.7	146.8	147.2
	Li	350.9	156.2	156.2
	Na	429.1	191.1	191.1
	Ba	502.5	224.3	223.8
	K	534.4	237.6	237.9
	Rb	570.3	254.6	253.9
	Cs	614.1	273.1	273.4
(B)	C	356.7	91.6	94.2
	Si	543.1	131.9	134.8
	Ge	565.7	136.9	140.4
	$\alpha$ -Sn	648.9	(4) 154.5	161.1
			(2) 162.3	

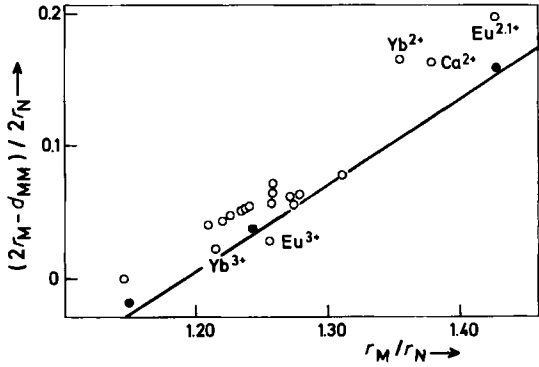


Fig. 15. Auftragung der Verbindungen CsK<sub>2</sub>, KNa<sub>2</sub>, CsNa<sub>2</sub> (gefüllte Kreise), ScAl<sub>2</sub>, YAl<sub>2</sub>, LnAl<sub>2</sub> sowie CaAl<sub>2</sub> (leere Kreise) gegen die für Laves-Phasen nach Gleichung (15) berechnete strukturspezifische Gerade (vgl. Tabelle 2) im n.n.d. Bei Annahme unterschiedlicher „metallischer Wertigkeit“ für das Lanthanoid-Atom ergeben sich für ein und dieselbe Verbindung verschiedene Positionen, wie dies für EuAl<sub>2</sub> und YbAl<sub>2</sub> hervorgehoben ist.

Die Streuung der Werte für die Verbindungen der Lanthanoide ist zum Teil auf die Tatsache zurückzuführen, daß die vom jeweiligen Ln-Atom an das Leitungsband ab-

gegebene Zahl von Elektronen unbestimmt ist. Damit ist auch der Radienwert für die Berechnung der Spannung und des Radienquotienten unbestimmt. Muß man für  $\text{YbAl}_2$  den Wert für die „metallische Valenz“  $\approx 2$  (194 pm) oder 3 (174 pm) wählen? Aus diesem Grund blieben die Verbindungen von Ce, Eu und Yb bei der Detail-Analyse<sup>[66]</sup> unberücksichtigt.

Am Beispiel der zusätzlich in Figur 15 aufgenommenen Phase  $\text{CaAl}_2$  wird deutlich, daß der Wertigkeitsunterschied nicht nur in die geometrische Konstruktion eingeht, sondern auch chemisch bedingte Konsequenzen hat, die die Positionen der Verbindungen im Diagramm bestimmen.  $\text{EuAl}_2$  zeigt den gleichen Betrag der Abweichung wie  $\text{CaAl}_2$ , wenn man den Radius für die „metallische Valenz“ 2.1 verwendet. Daraus ist zu schließen, daß Eu in der Verbindung im gleichen Valenzzustand wie im Element vorliegt. Dagegen wird  $\text{YbAl}_2$  nach seiner Lage zur strukturspezifischen Geraden besser durch die (von der im Element selbst) abweichende Valenz 3 beschrieben, oder – bei Berücksichtigung der Lage der entsprechenden Punkte für  $\text{YbAl}_2$  zu denen für die übrigen Lanthanoid-Phasen – durch einen Valenzzustand zwischen 2 und 3. In der Tat konnte bereits *Iandelli*<sup>[70]</sup> anhand des magnetischen Verhaltens der Verbindung nachweisen, daß das Ytterbium mit einer temperaturabhängigen „gemischten Valenz“ vorliegt, deren  $\text{Yb}^{3+}$ -Anteil bei Raumtemperatur etwa 17% beträgt.

Alle diese Probleme entfallen bei den Laves-Phasen der Alkalimetalle. Die Steigung der nach Gleichung (15) berechneten strukturspezifischen Geraden  $\alpha = 0.65$  entspricht nahezu der für  $\text{KNa}_2$ ,  $\text{CsNa}_2$  und  $\text{CsK}_2$  experimentell gefundenen Steigung ( $\alpha = 0.63^{[9]}$ ). Dieses Ergebnis verifiziert die Annahme, daß die in den Strukturen der drei Verbindungen eingestellten interatomaren Abstände praktisch ausschließlich einer Optimierung der Packung entsprechen (vgl. Abschnitt 2.2).

Die berechneten interatomaren Abstände stimmen mit den experimentellen Werten (Tabelle 4) so zufriedenstellend überein, daß die Annahme idealer Ortsparameter, die der Ermittlung der experimentellen Abstände zugrunde liegt, geradezu gestützt wird.

Tabelle 4. Vergleich der experimentell bestimmten (vgl. Fußnote [\*] auf S. 96) und mit den Gleichungen (15) oder (10), (11) berechneten interatomaren Abstände [pm] in  $\text{KNa}_2$ ,  $\text{CsNa}_2$  und  $\text{CsK}_2$  [8–10]. Die experimentellen Werte wurden mit den Ortsparametern  $z(\text{M}) = 1/16$  und  $x(\text{N}) = 5/6$  erhalten.

	$\text{KNa}_2$ (15) (10), (11)			$\text{CsNa}_2$ (15) (10), (11)			$\text{CsK}_2$ (15) (10), (11)		
$d_{\text{MM}}$	461	462	462	487	487	488	557	558	559
$d_{\text{MN}}$	441	442	443	465	466	467	534	535	535
$d_{\text{NN}}$	376	377	377	397	398	398	456	456	456

### 6.3. Der $\text{SiCr}_3$ -Typ

Einzelne Verbindungen wie  $\text{SnNb}_3$  und  $\text{GeNb}_3$  dieses über 70 Phasen umfassenden Strukturtyps, der gewöhnlich (fehlerhaft) als A15-,  $\beta$ -W- oder, richtiger,  $\text{SiCr}_3$ -Typ bezeichnet wird, haben als Supraleiter mit den höchsten bekannten Sprungpunkten große Bedeutung erlangt. Die

Struktur ist in Figur 16 wiedergegeben; ihr wesentliches Merkmal sind die im rechten Winkel zueinander angeordneten Ketten der Übergangsmetallatome. Der strukturelle Aspekt der Supraleitung dieser Phasen wird in vielen Studien mit den Ketten in Zusammenhang gebracht.

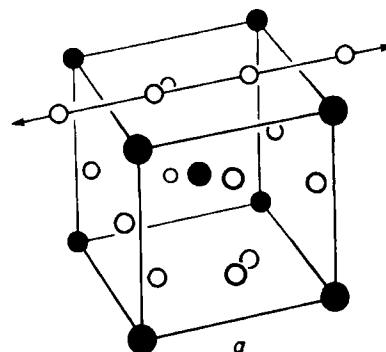


Fig. 16. Elementarzelle der (A15-,  $\beta$ -W-)  $\text{SiCr}_3$ -Struktur. Die von den Übergangsmetallatomen (leere Kreise) gebildete Kette ist hervorgehoben.

Auch nach dem „Schriftwechsel“<sup>[26–30]</sup> (vgl. Abschnitt 2.3) wurden weitere Versuche unternommen, die geometrischen Verhältnisse bei den A15-Phasen mit speziellen Atomradien zu beschreiben<sup>[71,72]</sup>. Kann der Disput zwischen *Geller* und *Pauling* entschieden werden?

Die Atomabstände in den Ketten ( $d_{\text{NN}} = a/2$ ) sind die kürzesten in der Struktur von  $\text{SiCr}_3$ . Die (häufigen) Abstände  $d_{\text{MN}} = a\sqrt{5}/4$  sind jedoch nur um 12% länger. Es ist zu erwarten, daß beide Arten von Atomkontakten wie bei der  $\text{AuCu}_3$ -Familie strukturbestimmend sind. Figur 17 zeigt das Ergebnis der Rechnung für die A15-Phasen. Die Verteilung im n.n.d. konnte einer neueren Arbeit<sup>[73]</sup> über A15-Verbindungen entnommen werden. Die in das Diagramm eingezeichnete Linie mit der Steigung  $\alpha$  entspricht einer Wichtung der Radien im Verhältnis der Zusammensetzung. Die gleichfalls eingezeichnete Gerade mit der Steigung  $\alpha'$ , die die Bedingung einfacher Radienadditivität für M- und N-Atome entsprechend dem Vorschlag von *Geller* repräsentiert, beschreibt das Strukturfeld nur in der Nähe des Radienquotienten  $r_{\text{M}}/r_{\text{N}} = 1$  gut. *Pauling* hatte die bessere Position im Disput<sup>[26–30]</sup>. Die Beschreibung der Atomabstände durch die nach der Zusammensetzung gewichtete Radiensumme für die A15-Verbindungen ist im gesamten Existenzbereich die bessere Näherung. Allerdings deuten die Abweichungen bei großem Radienquo-

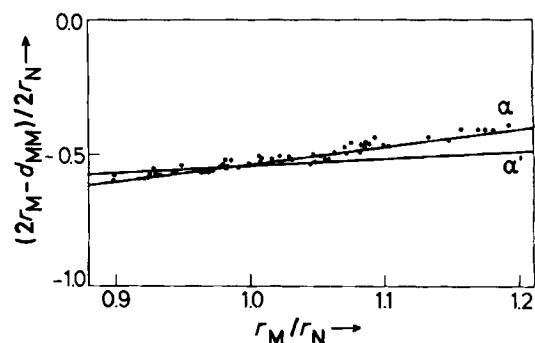


Fig. 17. Verteilung der Verbindungen vom  $\text{SiCr}_3$ -Typ im Nächste-Nachbarn-Diagramm [73]. Die Gerade mit der Steigung  $\alpha$  entspricht der von *Pauling* [26] angegebenen Gitterkonstanten-Radien-Beziehung; sie ist nahezu mit der nach Gleichung (15) berechneten Geraden identisch. Einfache Radienadditivität ( $d_{\text{MN}} \sim r_{\text{M}} + r_{\text{N}}$ ) entspricht der Geraden mit der Steigung  $\alpha'$ .

tienten darauf hin, daß die chemischen Bindungen innerhalb der Übergangsmetallatom-Ketten kleinere Gitterabmessungen erzwingen, als man sie allein aus der Analyse der Packung erwarten würde.

Pauling<sup>[26]</sup> benutzte übrigens zur Berechnung der Gitterkonstante von A15-Verbindungen die Gleichung  $a = 0.8944 (r_M + 3 r_N)$ ; nach Gleichung (15) findet man den Ausdruck  $a = 0.8929 (r_M + 3.01 r_N)$ .

Hält man sich an eine frühere Darstellung der A15-Phasen im n.n.d.<sup>[3,4]</sup>, so fallen deutlich Abweichungen zu kleiner werdendem Strain-Parameter auf, sobald der Radienquotient 0.8 unterschritten wird. Interessanterweise lassen sich die Positionen der Verbindungen in diesem Bereich durch die in Tabelle 2 gleichfalls angegebene Gerade repräsentieren, die der Dominanz der NN-Kontakte entspricht (Steigung  $\alpha'' = 1$ ). Trotz des faszinierenden Aspekts, daß in einem Strukturtyp allgemeine Vorgaben enthalten sind, die für verschiedene Elementkombinationen (diesseits und jenseits eines kritischen Radienwertes) von unterschiedlicher Bedeutung sind, dürfen Schlüsse dieser Art im vorliegenden Fall nur mit großer Vorsicht gezogen werden: Bei den Verbindungen mit  $r_M/r_N < 0.8$  handelt es sich um  $\beta$ -W( $W_3O$ ) und  $Cr_3O$ . Welche Zusammensetzungen haben die Verbindungen wirklich, und welche Größe hat das Sauerstoffatom darin?

#### 6.4. BaCd<sub>11</sub> und BaHg<sub>11</sub>, „verunreinigte Metalle“

Bei einer Zusammensetzung  $MN_2$  oder  $MN_3$  mag man noch die Frage stellen, warum M- und N-Atome gleichermaßen die Abstände  $d_{MM}$  bestimmen. Für eine Verbindung  $MN_{11}$  wird dies jedoch auch anschaulich klar. Die M-Atome sind so weit voneinander entfernt, daß die Abstände  $d_{MM}$  im wesentlichen von der Größe der N-Atome geprägt werden müssen. Die Frage sollte hier eher lauten, ob die M-Atome überhaupt noch korrigierend einwirken können.

BaCd<sub>11</sub> und einige andere im gleichen Typ kristallisierende Verbindungen haben eine komplizierte tetragonale Struktur<sup>[74]</sup>, in der die M-Atome von 22 N-Atomen und die N-Atome jeweils von 14, 12 und 12 M- und N-Atomen als nächste Nachbarn umgeben sind. Die Koordinationspolyeder um alle Atome sind durch Spektren eng benachbarter Abstände zum Zentralatom charakterisiert.

Das Gleiche gilt für den BaHg<sub>11</sub>-Typ. In der kubischen Struktur<sup>[75]</sup> sind 20 N-Atome um das M-Atom angeordnet, während die 4 kristallographisch unterschiedlichen N-Atome Umgebungen aus jeweils 12 N-, 3 M- und 9 N-, 2 M- und 8 N- sowie 1 M- und 11 N-Atomen aufweisen.

Beide Strukturen wurden für einen Vergleich ausgewählt, weil sie einerseits die Bedingung  $n \gg 1$  verkörpern, andererseits jedoch, weil die Kombination der publizierten Nächste-Nachbarn-Diagramme<sup>[4]</sup> deutlich getrennte Felder für beide Strukturtypen ergibt, in denen sich die ihnen zugehörigen Verbindungen sammeln. Figur 18 zeigt, daß die mit den Ortsparametern von BaCd<sub>11</sub> und BaHg<sub>11</sub> nach den Gleichungen (12), (13) berechneten Geraden (vgl. Tabelle 2) beide Verbindungsklassen recht gut beschreiben. Vor allem erfaßt der Unterschied zwischen beiden Geraden die relative Lage der Strukturfelder zueinander. Die für beide Verbindungsklassen beobachteten Abweichungen von den zugehörigen Vegard-Geraden könnten mit der

vereinfachten Berechnung der Geraden zusammenhängen, da nur die zu den jeweils „klassischen“ Koordinationspolyedern gehörigen Atome bei der Ermittlung der effektiven Koordinationszahlen nach Gleichung (12) berücksichtigt wurden. Allerdings ist bemerkenswert, daß die sehr rasch konvergierende Funktion (11) in Verbindung mit Funktion (10) zu einem innerhalb der Zeichengenauigkeit identischen Ergebnis führt, so daß die experimentell bestimmten zu großen Werte für die Strain-Parameter der Verbindungen chemisch bedingt sein können, wie dies bereits bei den Laves-Phasen diskutiert wurde: Alle Verbindungen enthalten Erdalkali- oder Seltenerd-Metalle, also besonders elektropositive Elemente neben Zn, Cd, Hg. Die Bildung heteropolarer Bindungen bewirkt eine Kontraktion der Struktur unter Erhöhung des Strain-Parameters.

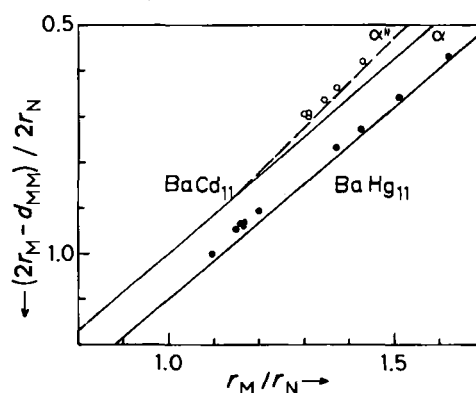


Fig. 18. Nächste-Nachbarn-Diagramme für die Verbindungen vom BaCd<sub>11</sub>- und BaHg<sub>11</sub>-Typ [32]. Die interatomaren Abstände in BaHg<sub>11</sub> folgen der nach der Zusammensetzung gewichteten Radiensumme (Geradensteigung  $\alpha$ ); dagegen werden die Abstände in BaCd<sub>11</sub> nahezu ausschließlich von der Größe der N-Atome bestimmt (Geradensteigung  $\alpha''$ ).

Besonders auffällig sind die Abweichungen im Fall der BaCd<sub>11</sub>-Struktur. Die Verbindungen werden durch die Gerade mit der Steigung  $\alpha''$  (Dominanz der kürzesten NN-Kontakte) sehr viel besser repräsentiert. Zum gleichen Ergebnis, nämlich „Mitbestimmung“ der Minorität im Fall der BaHg<sub>11</sub>-Struktur, dagegen „Alleinentscheidung“ der Majorität im Fall der BaCd<sub>11</sub>-Struktur, kommt auch Pearson<sup>[76]</sup>, der eine Erklärung für den Unterschied gibt: Haben die das M-Atom umgebenden N-Atome variable Ortsparameter, so werden Größenunterschiede der M-Atome von der unmittelbaren Umgebung „neutralisiert“ (BaCd<sub>11</sub>); dagegen übertragen sich Größenunterschiede der M-Atome auf das gesamte Gitter, wenn die umgebenden N-Atome feste Parameter haben (BaHg<sub>11</sub>). Damit wird neben der Begrenzung der Gültigkeit einer Vegard-Regel geordneter Verbindungen durch das Abstandsspektrum eine weitere Begrenzung durch die Symmetrie der Struktur erkennbar, die zumindest für große Werte von  $n$  zum Tragen kommt.

#### 6.5. AsNa<sub>3</sub> als Beispiel für starke heteropolare Bindungen

Der AsNa<sub>3</sub>-Typ umfaßt die Strukturen von zwanzig binären Verbindungen, die weitgehend ionisch sind. Neben den isolierenden und halbleitenden Verbindungen der Alkalimetalle mit Elementen der 5. Hauptgruppe kristallisieren auch typisch intermetallische Verbindungen wie



HgMg<sub>3</sub> oder PtMg<sub>3</sub> in diesem Strukturtyp<sup>[32]</sup>. Sein Aufbau kann aus der Struktur des Wurtzits, dem hexagonalen Analogon zur Zinkblende, durch Besetzung aller Tetraederlücken mit N-Atomen und Einfügung weiterer N-Atome, die zur *c*-Achse parallele Ketten bilden, abgeleitet werden. Die M-Atome sind von 11 nächsten N-Atomen umgeben, die N-Atome von 3 oder 4 M-Atomen. Daß die tatsächlichen Nachbarschaftsverhältnisse mit diesen Angaben nur unzureichend beschrieben werden, geht aus Tabelle 2 hervor. Bemerkenswert erscheint die trotz sehr unterschiedlicher geometrischer Anordnungen um die N-Atome nahezu gleiche effektive Koordinationszahl.

In der Kristallstruktur von AsNa<sub>3</sub> ist – im Gegensatz zu den bisher in Abschnitt 6 gezeigten Strukturen – der kürzeste Abstand  $d_0$  (294.3 pm) von der Art  $d_{MN}$ . Auch der nächstlängere Abstand gehört zur gleichen Art. Nach dem Facit von Abschnitt 5 ist zu erwarten, daß alle übrigen Abstände von diesen kürzesten dominiert werden. Dies trifft zu. Schon *Pearson* konnte zeigen<sup>[4]</sup>, daß sich die Verbindungen des AsNa<sub>3</sub>-Typs im n.n.d. eng an die Gerade spannungsfreier MN-Kontakte anschmiegen. Die Gerade für einfache Radienadditivität beschreibt das Strukturfeld des AsNa<sub>3</sub>-Typs recht genau (Fig. 19). Sie schneidet die „Leitlinie für Vegard-Verhalten“ bei  $r_M/r_N=0.92$ ; letztere berührt nur ein Ende des AsNa<sub>3</sub>-Strukturfeldes. Die meisten

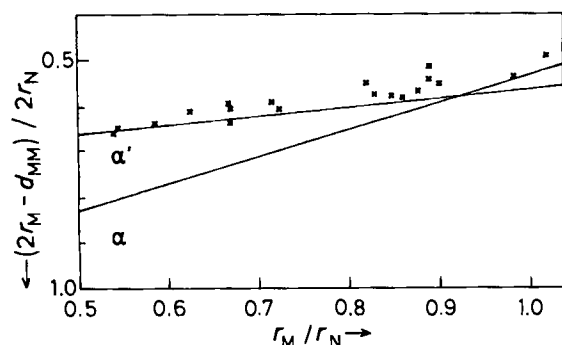


Fig. 19. Verteilung der Verbindungen vom AsNa<sub>3</sub>-Typ<sup>[32]</sup> im Nächste-Nachbarn-Diagramm. Die eingezeichneten Geraden wurden mit den Gleichungen (10) und (11) berechnet ( $\alpha$  bzw.  $\alpha'$ ). Mit den von *Pearson* [4] angegebenen Strain-Parametern folgen die Verbindungen noch enger der Geraden mit der Steigung  $\alpha'$ . Allerdings sind die Werte dort nicht auf den kürzesten MM-Abstand bezogen.

der in diesem Typ kristallisierenden Verbindungen befinden sich bei deutlich reduzierten Strain-Parametern gegenüber der berechneten Geraden mit der Steigung  $\alpha'$ . Wie bei den Beispielen von Abschnitt 6.4 ist dies zu erwarten, da die starken heteropolaren Bindungen in der AsNa<sub>3</sub>-Struktur eine Kontraktion des Gitters bewirken, die mit den verwendeten Atomradien nicht erfaßt wird.

## 6.6. Der CaF<sub>2</sub>-Typ; Brücke zwischen intermetallischen Phasen und Ionenkristallen

Besetzt man die leeren Tetraederlücken in der ZnS-Struktur (Fig. 1) mit N-Atomen, so resultiert der altbekannte Flußspat-Typ, in dem die M-Atome jeweils von einem Würfel aus N-Atomen und die N-Atome ihrerseits von einem Tetraeder aus M-Atomen umgeben sind. Bei konventioneller Zählweise hat jedes M-Atom die Koordi-

nationszahl  $cn=8$  und jedes N-Atom  $cn=4$ . Doch sollte dem Flußspat-Typ recht sein, was dem kubisch-raumzentrierten Gitter billig ist: Jedes N-Atom hat zwar lediglich 4 M-Atome als Nachbarn, doch die auch zur unmittelbaren Umgebung gehörenden 6 N-Atome sind nur um 15% weiter entfernt, so daß sich z. B. nach Gleichung (11) die Koordinationszahl  $ECoN'=6.09$  ergibt. Zumindest für intermetallische Verbindungen und Radiengleichheit kann man diesen Wert akzeptieren (vgl. <sup>[39]</sup>).

Im CaF<sub>2</sub>-Typ (oder dessen Anti-Typ) kristallisiert eine Vielzahl von Ionenverbindungen. Die Fluoride und Chalkogenide der Hauptgruppenmetalle sind farblos und geben damit bereits ein Indiz für die wirkende chemische Bindung. Doch auch typisch intermetallische Verbindungen (mit metallischen Eigenschaften) wie AuIn<sub>2</sub> oder PtSn<sub>2</sub> treten in diesem Strukturtyp auf.

Figur 20 faßt das Ergebnis der Rechnungen für den CaF<sub>2</sub>-Typ zusammen. Die Verbindungen, in denen beide Komponenten Metalle sind, sammeln sich bei einer Charakterisierung durch die jeweiligen Metall-Radien in einem engen Intervall um den Schnittpunkt der mit 2:1-gewichteter und einfacher Radiensumme berechneten Geraden. Es läßt sich nicht klar entscheiden, ob die Verbindungen die Bedingung  $d_{MN} \approx r_M + r_N$  oder  $d_{MN} \approx r_M + 2r_N$  bevorzugen; sie vereinen beide. Dagegen findet man für die typisch salzartigen Verbindungen erwartungsgemäß eine Bevorzugung der einfachen Radienadditivität. Allerdings streuen die Positionen für Oxide und Fluoride erheblich, und dies ist nicht unverständlich: Mit den Metall-Radien für Natrium und (extrapoliert) Sauerstoff läßt sich zwar eine Position für ONa<sub>2</sub> im Diagramm errechnen, doch hat diese wenig mit der Wirklichkeit zu tun. Realistischer ist es, den Grenzfall der vollständigen Elektronenübertragung auf das (Fluor-) oder Sauerstoffatom anzunehmen und die Atome durch ihre Ionenradien<sup>[\*]</sup> zu beschreiben. Wie man sieht, sind die Welten der intermetallischen Phasen und der Ionenkristalle eng benachbart.

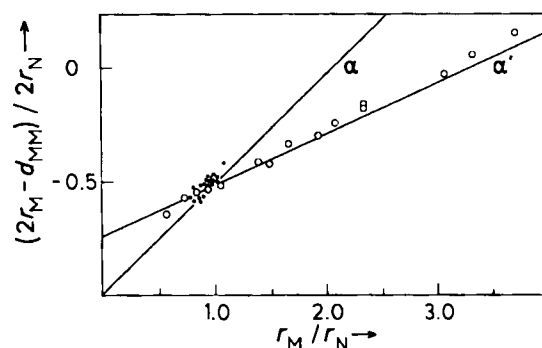


Fig. 20. Verteilung einiger Verbindungen mit CaF<sub>2</sub>-Struktur im Nächste-Nachbarn-Diagramm. Die Positionen der aus metallischen Komponenten aufgebauten Verbindungen (Punkte) sind mit den Atomradien berechnet worden. Die Positionen für die salzartigen Oxide, die mit den Ionenradien berechnet wurden, folgen der Bedingung einfacher Radienadditivität [\*].

[\*] Es wurden Gitterradien nach *Pauling* [38] benutzt. Um einen Vergleich mit den für die Radien in dichtesten Kugelpackungen berechneten Geraden zu ermöglichen, wurden die für  $cn=6$  tabellierten Ionenradien mit Gleichung (10) auf die dichteste Kugelpackung umgerechnet. Die Radien nach *Shannon* [77] führen zum praktisch gleichen Ergebnis, wenn man von den Werten für  $cn=6$  ausgeht; nur für die Li-Verbindungen erhält man nach [77] zu hohe Werte der Strain-Parameter.

## 7. Zusammenfassende Bemerkungen

Das Verhältnis der Abstände nächster Nachbarn in Metallen mit dichtester Kugelpackung einerseits und kubisch-raumzentriertem Gitter andererseits befolgt nach Abschnitt 4.2 die gleiche Gesetzmäßigkeit wie das Verhältnis der Abstände zwischen Kohlenstoffatomen im Diamant und in einem Molekül, in dem das C-Atom an zwei Doppelbindungen beteiligt ist. Sogar in Edelgaskristallen gilt diese Gesetzmäßigkeit bis zu einem gewissen Grad, obwohl Begriffe wie Valenz oder Bindungsstärke hier keine Beschreibung der wirkenden Kräfte ermöglichen.

Helium kristallisiert sowohl im kubisch-raumzentrierten Gitter als auch mit kubisch sowie hexagonal dichtester Kugelpackung<sup>[37]</sup>. Die bei der Umwandlung beobachteten Änderungen der Abstände zwischen den Atomen entsprechen weitgehend denen, wie man sie bei Metallen findet (Fig. 13). Die Änderungen werden durch die Ausdrücke (10) und (13), die explizit keine Valenzabhängigkeit enthalten, richtig beschrieben.

Die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Edelgasatomen können in guter Näherung mit einem Lennard-Jones-Potential dargestellt werden; mit dem für die Gasphase bestimmten Potential lassen sich auch die Gitterkonstanten der festen Edelgase recht genau berechnen<sup>[78]</sup>. Mit diesem Potential ergibt sich für das Energieminimum ein Abstand zwischen nächsten Nachbarn im raumzentrierten Gitter, der in der Tat gegenüber dem in der dichtesten Kugelpackung um den Faktor 0.978 verkürzt ist<sup>[\*]</sup>. Doch jede Hoffnung, dem Edelgas das Gesetz der Abstandsveränderung bei Koordinationszahländerung abzufordern, ist rasch geschwunden. Aufgrund des steilen Anstiegs des Abstoßungs-Potentials, dem keine starken Bindungskräfte entgegenzusetzen sind, verweigert das Edelgasatom jede weitergehende Deformation; für das kubisch-primitive Gitter ( $\alpha$ -Po) berechnet man fast den gleichen Wert für  $f$  wie für die kubisch-raumzentrierte Anordnung. Auf diesem Wege ist keine Extrapolation zu kleineren Koordinationszahlen möglich. Wenn nun das Wechselwirkungspotential für Helium nicht weiterhilft, vielleicht hilft das Kriterium der Volumenkonstanz? Doch es bedarf keiner langen Überlegung: Die Diamant-Struktur entspricht einem nur zur Hälfte besetzten kubisch-raumzentrierten Gitter. Die Raumvergeudung im Diamant ist durch Deformation der Atome nicht wettzumachen. Wie Figur 21 veranschaulichen soll, liegt die Wahrheit zwischen den skizzierten Extremen der starren Kugeln (a), die keinerlei Anpassung an eine Struktur zulassen, und Kugeln, deren Größe so weitgehend verändert werden kann, daß die geringe Raumerfüllung bei niedriger Koordinationszahl durch entsprechend geringere Atomgröße ausgeglichen wird (b). Helium kommt dem einen Extrem nahe: Nur in der Nähe der dichtesten Kugelpackung leisten die schwachen van-der-Waals-Bindungen das Gleiche wie starke chemische Bindungen. Dem anderen Extrem kommen die Elemente C, N

und O am nächsten: Über eine weite Spanne der Koordinationszahlen ist der verbindende Kurvenzug  $f = 0.59 + 0.38 \lg(\text{ecn})$  [Gleichung (10)] mit der Bedingung der Volumenkonstanz fast identisch.

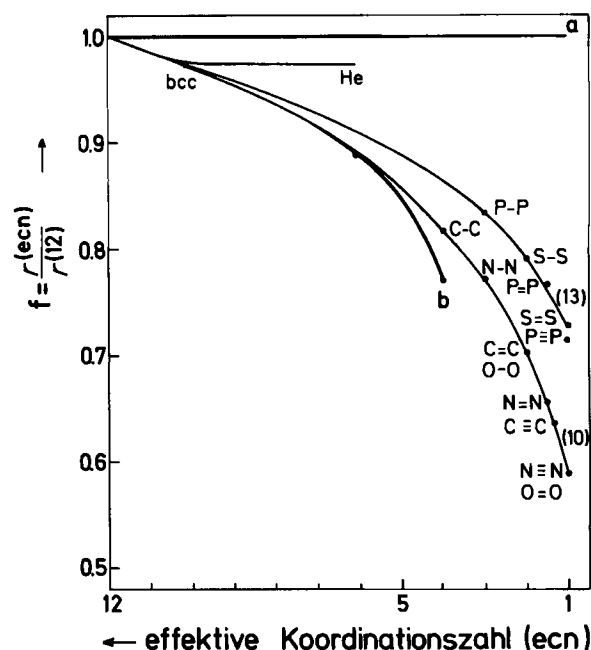


Fig. 21. Abhängigkeit der Atomgrößen von der effektiven Koordinationszahl. Die Begrenzungen sind durch (a) das Modell starrer Kugeln und (b) das Modell der Volumenkonstanz bei isotroper Größenänderung für die Atome im bcc-Gitter, im kubisch-primitiven Gitter und in der Diamant-Struktur gegeben. Die Mehrfachbindungen von C, N und O werden durch Beziehung (10) gut wiedergegeben; bei den Elementen S und P [79, 80] sind die relativen Änderungen der Bindungslängen kleiner und werden durch Beziehung (13) mit  $N=8$  korrekt wiedergegeben. Der He-Kristall ist durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben [\*].

Zum Verständnis von Figur 21 bedarf es einiger Erläuterungen. Für die dreidimensionalen Strukturen (bcc,  $\alpha$ -Po- und Diamant-Typ) ist die effektive Koordinationszahl auf den Wert  $\text{ecn}=12$  für die dichteste Kugelpackung normiert. Für den Diamant-Typ erhält man beispielsweise mit  $N=8$  nach Beziehung (12) den Wert  $\text{ecn}^*=4.24$  und damit  $\text{ecn}=(4.24/12.67) \cdot 12=4.01$ . Das Ergebnis ist nahezu identisch mit  $\text{ECoN}'=4.00$ . Ähnlich gute Übereinstimmung findet man für das  $\alpha$ -Po- und das bcc-Gitter, so daß die nach den Gleichungen (10) und (13) berechneten Kurvenzüge bei gleichen Werten für die effektiven Koordinationszahlen verglichen werden können. Die Berechnung der zu den Einfach- und Mehrfachbindungen gehörenden Koordinationszahlen wurde vereinfacht unter Berücksichtigung nur der nächsten Nachbarn. Bei der Koordinationszahl 3 bildet beispielsweise Phosphor<sup>[79,80]</sup> drei Einfachbindungen (221 pm); im  $\text{P}_2$ -Molekül hat jedes P-Atom die Koordinationszahl 1 und bildet eine Dreifachbindung zum Nachbaratom (189.4 pm). Für die Doppelbindung (203.4 pm) berechnet man nach Gleichung (12) mit dem Einfach- und Doppelbindungsabstand eine effektive Koordinationszahl 1.57 anstelle des Wertes 1.5 nach Gleichung (5). Kurvenzug (13) gibt die relativen Abstandsänderungen (=Größenänderungen) für die Elemente P und S in Einfach- und Mehrfachbindungen gut wieder. Die größeren Abstands-differenzierungen bei den Elementen C, N und O werden durch den nach Gleichung (10) gezeichneten Kur-

[\*] Die Bindungsenergie für den Edelgaskristall ergibt sich durch Aufsummierung des Lennard-Jones-Potentials über alle Atom-Paare [78] nach  $U \approx \sum \left( \frac{\sigma}{\rho_{ij}d} \right)^{12} - \sum \left( \frac{\sigma}{\rho_{ij}d} \right)^6$ ;  $d$  ist der Einheitsabstand. Die Teilsummen haben für das kubisch-flächenzentrierte Gitter die Werte  $(\sum \rho_{ij}^{-12})_{\text{fcc}} = 12.13$  und  $(\sum \rho_{ij}^{-6})_{\text{fcc}} = 14.45$ . Für das kubisch-raumzentrierte Gitter erhält man  $(\sum \rho_{ij}^{-12})_{\text{bcc}} = 9.15$  und  $(\sum \rho_{ij}^{-6})_{\text{bcc}} = 12.25$ . Aus  $dU/dd=0$  folgt das Verhältnis der Gleichgewichtsabstände  $d_0^{(\text{bcc})} = 0.978 d_0^{(\text{fcc})}$ .

venzug repräsentiert<sup>[7]</sup>. Hier liegt die Erklärung für die in Tabelle 1 hervorgehobene „Unstimmigkeit“ bei den Atomradien der Elemente der 4. Hauptgruppe und der tiefere Grund für die Fehlerkompensation bei einer additiven Abstands-(Radien-)Korrektur nach Gleichung (8).

Gleichgewichtsabstände zwischen Atomen ergeben sich durch den Ausgleich anziehender und abstoßender Wechselwirkungen. Unter diesem Aspekt ist zwar letztlich die formale Ähnlichkeit der Beschreibungen für so verschiedene Bindungen wie die kovalente, ionische, metallische und van-der-Waals-Bindung erklärlich, andererseits aber auch die Tatsache, daß nicht alle Atome das Gleiche können. Die rasche Zunahme der Abstoßungskräfte begrenzt die gegenseitige Annäherung der Atome. Die an den kürzesten Bindungen in der Chemie geeichte Beziehung (10) stellt offensichtlich das maximal Mögliche dar. Die relativen Abstandsänderungen bei C, N und O in Abhängigkeit von der Koordinationszahl sind erheblich größer als bei den Elementen P und S, bei denen die Ne-Schale bereits aufgefüllt ist.

In Abschnitt 3.5 wurde auf das Problem der unterschiedlichen Korrekturfunktionen bei der Gewinnung und Verwendung von Atomradien hingewiesen. Aus Figur 21 wird deutlich, daß selbst in dem einfachsten Fall eines Atoms unter Gleichen die Abhängigkeit seiner Größe von der Umgebung nicht mit einer einzigen Funktion für alle Elemente beschrieben werden kann. Während jedoch nach <sup>[21]</sup> die Radien mit unterschiedlichen Korrekturfunktionen je nach Koordinationszahl behandelt werden, weist Figur 21 darauf hin, daß unterschiedliche Funktionen für unterschiedliche Atome (genauer: Atome mit unterschiedlichen Rumpfelektronenkonfigurationen) notwendig sind. Das hier benutzte Gleichungssystem (12), (13) gibt zwar im Mittel bei den behandelten intermetallischen Verbindungen zufriedenstellende Resultate mit  $N=8$ ; eine verfeinerte Betrachtung muß jedoch Variationen des Exponenten  $N$  zulassen. Es besteht die Hoffnung, auf diesem Weg zu einem konsistenten System von Metall-Radien zu kommen, die eine Voraussetzung für die Diskussion von zusätzlichen, über die Packungseffekte hinausgehenden chemischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen (z.B. aufgrund von Elektronegativitätsunterschieden) sind.

Dem aufmerksamen Leser wird nicht entgangen sein, daß sich Richtung und Schwerpunkt der Arbeit während des Niederschreibens geändert haben. Zu Beginn stand die Frage im Vordergrund, wie das Mengenverhältnis der Elemente in einer intermetallischen Verbindung die Abstände der Atome zueinander bestimmt. Die Diskussion hat gezeigt, daß in dichten Atomanordnungen mit hohen Koordinationszahlen (Legierungen) alle Atome gemeinsam mit dem Gewicht ihrer Häufigkeit alle Abstände bestimmen, jedoch nur dann, wenn die verschiedenen Abstandsarten über die Symmetrie korreliert sind. Erschöpfen die Atome ihre Valenz in der Bindung weniger Nachbarn (niedrige Koordinationszahlen), so werden die kürzesten Bindungen

[\*] Auf Probleme mit  $\text{ECoN}'$  bei kleinen Koordinationszahlen wurde bereits im Kontext mit Gleichung (11) hingewiesen: Das mit einer Einfach- und Dreifachbindung an andere (C-)Atome gebundene Kohlenstoffatom hat die Koordinationszahl  $\text{ECoN}' = 1.08$  (statt 1.33 nach Gleichung (5)). Wählt man auch für die Elemente C, N und O eine exponentielle Darstellung nach Gleichung (12) und (13) mit  $N \approx 4.3$ , so wird auf dem „homogenen“ Weg wie bei P und S gute Übereinstimmung zwischen Bindungslängen und zugehörigen Koordinationszahlen erreicht.

in der Struktur nur von den Größen der unmittelbar an den Bindungen beteiligten Atome bestimmt und beherrschen, Korrelation wieder vorausgesetzt, alle übrigen Abstände.

Mit dem Fortgang der Arbeit trat zunehmend der faszinierende Aspekt in den Vordergrund, daß Vorstellungen und formale Beschreibungen für Bindungen in Molekülen nahezu unverändert auf intermetallische Systeme übertragen werden können, obwohl scheinbar unüberbrückbare Gegensätze bestehen: Die eine Seite lebt von der Sättigung der Valenzen und befolgt klare stöchiometrische Regeln. Die andere Seite kennt nach der gängigen Auffassung keine Absättigung von Valenzen und hält sich daher nicht an die jedem Chemiker geläufigen Regeln über die Zusammensetzung von Verbindungen. Dennoch läßt sich mit Figur 21 leicht zeigen oder in Erinnerung rufen, daß beide Seiten nicht prinzipiell verschieden sind, sondern gleichartig beschreibbare Grenzfälle des gleichen Phänomens darstellen, nämlich der chemischen Bindung.

*Für viele hilfreiche Diskussionen danke ich besonders H. G. von Schnering und V. Heine sowie meinen Mitarbeitern. Fräulein H. Ellinghaus bin ich für die unverändert gute Laune beim Schreiben der vielen „endgültigen Fassungen“ des Manuskripts dankbar. Der Fonds der Chemischen Industrie hat die Arbeit großzügig unterstützt.*

Eingegangen am 29. Oktober 1982 [A 441]

- [1] R. Goddard, C. Krüger in P. Coppens, M. Hall: *Electron Distribution and the Chemical Bond*, Plenum Press, London 1982, S. 297
- [2] I. D. Brown, *Chem. Soc. Rev.* 7 (1978) 359.
- [3] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 1415.
- [4] W. B. Pearson: *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York 1972.
- [5] F. Laves, H. Witte, *Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltech.* 14 (1935) 645.
- [6] F. Laves „Crystal Structure and Atomic Size“ in: *Theory of Alloy Phases*, American Society for Metals, Cleveland, OH 1956, S. 124.
- [7] R. L. Berry, F. B. Raynor, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 178.
- [8] F. Laves, H. J. Wallbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 250 (1942) 110.
- [9] A. Simon, W. Brämer, B. Hillenkötter, H.-J. Kullmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 419 (1976) 253.
- [10] A. Simon, G. Ebbinghaus, *Z. Naturforsch. B* 29 (1974) 616.
- [11] A. Simon, H.-J. Kullmann, unveröffentlicht.
- [12] J. Hafner, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 617.
- [13] J. Hafner, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 5094.
- [14] J. Hafner, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 406.
- [15] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [16] K. A. Gschneidner, G. H. Vineyard, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 3444.
- [17] W. Biltz: *Raumchemie der festen Stoffe*, Voss-Verlag, Leipzig 1934.
- [18] P. Niggli, *Z. Kristallogr.* 56 (1921) 17.
- [19] K. Fajans, H. G. Grimm, *Z. Phys.* 2 (1920) 299.
- [20] E-an Zen, *Am. Mineral.* 41 (1956) 523.
- [21] E. Teatum, K. Gschneidner, J. Waber, *LA-2345*, U. S. Dept. Commerce, Washington DC 1960; referiert in [4].
- [22] C. B. Shoemaker, D. P. Shoemaker „Structural Properties of some  $\sigma$ -Phase related Phases“ in B. C. Giessen: *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*, Plenum Press, London 1969, S. 107.
- [23] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 184.
- [24] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 483.
- [25] P. Villars, K. Girsig, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 89.
- [26] L. Pauling, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 374.
- [27] S. Geller, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 885.
- [28] S. Geller, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 380.
- [29] L. Pauling, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 685.
- [30] S. Geller, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 687.
- [31] A. Simon, *Proc. 3rd Eur. Crystallogr. Meet.*, Zürich 1976, S. 335.
- [32] W. B. Pearson in G. V. Raynor: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 1 und 2, Pergamon Press, Oxford 1958 und 1967.
- [33] J. D. H. Donnay, H. M. Ondik: *Crystal Data, Determinative Tables*, 3rd Ed., Vol. II, U. S. Dept. Commerce, Natl. Bur. Stand., Comm. Powder Diffr. Stand., Washington DC 1973.
- [34] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. B* 16 (1932) 183.

- [35] E. Inglesfield, *J. Phys. C* 4 (1971) 1603.  
 [36] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* 35 (1926) 309.  
 [37] J. Donohue: *The Structures of the Elements*, Wiley, New York 1974.  
 [38] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976; *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca NY 1960.  
 [39] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 82 (1970) 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 25.  
 [40] I. D. Brown: *The Bond-Valence Method, Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, Academic Press, New York 1981, S. 1.  
 [41] F. L. Carter, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 2962.  
 [42] A. L. Mackay, *Acta Crystallogr. A* 30 (1974) 440.  
 [43] M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. A* 35 (1979) 772.  
 [44] G. O. Brunner, *Acta Crystallogr. A* 33 (1977) 226.  
 [45] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* 150 (1979) 23.  
 [46] R. Hoppe, G. Meyer, *Z. Metallkd.* 71 (1980) 347.  
 [47] H. G. von Schnering, Ergänzung zu [45].  
 [48] V. W. Goldschmidt, *Skr. Nor. Vidensk. Akad. Oslo* 2 (1926); 8 (1927).  
 [49] W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* 80 (1931) 137.  
 [50] D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 2097.  
 [51] G. Donnay, R. Allmann, *Acta Crystallogr. A* 28 (1972) 108.  
 [52] Yu. A. Pyatenko, *Kristallografiya* 17 (1972) 773.  
 [53] W. H. Baur, *Am. Mineral.* 57 (1972) 709.  
 [54] I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 29 (1973) 266.  
 [55] G. Donnay, J. D. H. Donnay, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 1417.  
 [56] R. Allmann, *Monatsh. Chem.* 106 (1975) 779.  
 [57] I. D. Brown, Kang Kun Wu, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 1957.  
 [58] W. H. Zachariasen, *J. Less-Common Met.* 62 (1978) 1.  
 [59] W. H. Zachariasen, R. A. Pennemann, *J. Less-Common Met.* 69 (1980) 369.  
 [60] W. H. Baur: *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, Academic Press, New York 1981, S. 31.  
 [61] R. D. Shannon in [60], S. 53.  
 [62] O. Slupecki, I. D. Brown, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 1078.  
 [63] J. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1238.  
 [64] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Clarendon Press, Oxford 1975.  
 [65] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 1010.  
 [66] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 1174.  
 [67] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 1183.  
 [68] W. B. Pearson, *J. Less-Common Met.* 76 (1980) 255.  
 [69] A. R. Edwards, *Metall. Trans.* 3 (1972) 1365.  
 [70] A. Iandelli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 330 (1964) 221.  
 [71] C. R. Johnson, D. H. Douglas, *J. Low Temp. Phys.* 14 (1974) 565.  
 [72] Y. Tarutani, M. Kudo, *J. Less-Common Met.* 55 (1977) 221.  
 [73] R. M. Waterstrat, *J. Solid State Chem.* 37 (1981) 370.  
 [74] M. J. Sandersen, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 627.  
 [75] G. Peyronel, *Gazz. Chim. Ital.* 82 (1952) 679.  
 [76] W. B. Pearson, *Z. Kristallogr.* 152 (1980) 23.  
 [77] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.  
 [78] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg-Verlag, München 1973, S. 141.  
 [79] *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Suppl., Spec. Publ. No. 18, The Chemical Society, London 1965.  
 [80] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.

## Thio- und Selenoverbindungen von Hauptgruppenelementen – neue anorganische Oligomere und Polymere

Von Bernt Krebs\*

Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

Moderne präparative und strukturanalytische Methoden haben im letzten Jahrzehnt zu neuen und teilweise unerwarteten oligomeren und polymeren Hauptgruppenelement-Schwefel-Verbindungen mit bemerkenswerten Bindungs-, Struktur- sowie Reaktivitätseigenschaften geführt. Beispiele solcher Entwicklungen sind die Entdeckung von  $B_8S_{16}$  und  $(BS_2)_n$  sowie luftbeständiger, ionenleitender Thioborate mit tetraedrisch koordiniertem Bor, die erfolgreiche Verwendung von Borsulfiden in der Anorganischen und Organischen Synthese, weiterhin die gezielte Herstellung polymerhomologer Reihen molekularer mehrkerniger Thio- und Selenoanionen von Ga, In, Si, Ge und Sn, auch neuer mehrkerniger, als reaktive Ausgangsstoffe für vielseitige Umsetzungen verwendbarer Sulfid- und Selenidhalogenide von Si und Ge, die Synthese von Argyrodit( $Ag_8GeS_6$ )-artigen Phasen mit interessanten Festkörpereigenschaften, sowie die Charakterisierung des für das Verständnis der Wechselwirkungen schwefelhaltiger Biomoleküle wichtigen  $S-H \cdots S$ -Wasserstoffbrückentyps in Thiokohlen- und Thiophosphinsäuren.

### 1. Einleitung

Die Verbindungen des Schwefels mit anderen Hauptgruppenelementen zeichnen sich durch sehr variable Bindungsverhältnisse aus, die von den salzartigen Sulfiden der Alkali- und Erdalkalimetalle über sehr hydrolyseempfindliche Schwefelverbindungen des Bors, Aluminiums und Siliciums, über die zur Bildung von Thioanionen befähigten

polymeren Sulfide etwa des Germaniums, Zinns, Arsens und Antimons, über molekulare Sulfide des Kohlenstoffs und Phosphors bis zu molekularen Verbindungen mit Stickstoff oder mit den Halogenen führen, in denen der Schwefel im Gegensatz zu den anderen genannten Verbindungsklassen der elektropositive Partner ist. Es liegt auf der Hand, daß diese Variationen der Bindungsverhältnisse zu einer breiten Palette von chemischen und physikalischen Eigenschaften und somit zu einer Vielfalt von praktischen Anwendungen führen. Über einige Teilgebiete dieser recht heterogenen Chemie gibt es zusammenfassende Darstellungen und Übersichtsberichte aus neuerer Zeit,

[\*] Prof. Dr. B. Krebs  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Corrensstraße 36, D-4400 Münster