

Unsere Untersuchungen zeigen auch, daß im dreidimensionalen Raum mit D_M und D_N für Koordinationszahl 12 als Abszissen und einer Gitterkonstante als Ordinate alle Phasen mit einer bestimmten Struktur auf einer planaren Fläche liegen. Eine Ausnahme von dieser Regel ist bisher gefunden worden, nämlich bei Phasen mit SiCr_3 -Struktur, die wir soeben diskutierten. Diese Phasen liegen auf einer gekrümmten Fläche im D_M, D_N, a -Raum, wobei sich aber die Phasen mit derselben Komponente N und jeweils T oder B als Komponente M auf geraden Linien in dieser gekrümmten Fläche befinden.

Zum Schluß wollen wir auf potentielle Schwierigkeiten der Analyse von Nächste-Nachbarn-Diagramme aufmerksam machen, die mit höherer Präzision konstruiert werden^[14].

Eingegangen am 7. Dezember 1983 [Z 649 a]

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* 95 (1983) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 95; vgl. auch *ibid.* 96 (1984) 304 bzw. 23 (1984) Nr. 4.
- [2] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 1174.
- [3] E. Hellner, W. B. Pearson, *Z. Kristallogr.* 163 (1983) 197.
- [4] W. B. Pearson, *J. Less-Common Met.* 81 (1981) 161.
- [5] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 1, 1415.
- [6] E. Hellner, A.C.A. Meeting, Snowmass, Colorado, August 1983.
- [7] P. Villars, K. Gligas, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 89.
- [8] R. L. Berry, G. V. Raynor, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 178.
- [9] M. V. Nevitt in P. A. Beck: *Electronic Structure and Alloy Chemistry of Transition Metals*, Wiley-Interscience, New York 1963, S. 101.
- [10] A. E. Dwight, *Trans. Am. Soc. Met.* 53 (1961) 479.
- [11] W. B. Pearson, *Philos. Trans. R. Soc. London* 298 (1980) 415.
- [12] W. B. Pearson, *J. Less-Common Met.*, im Druck.
- [13] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. A* 36 (1980) 724.
- [14] W. B. Pearson, *Z. Kristallogr.* 158 (1982) 181.

Intermetallische Verbindungen und die Verwendung von Atomradien zu ihrer Beschreibung – Replik

Von Arndt Simon*

Der Hinweis von Hellner und Pearson^[1] auf Inhomogenitäten kristallographischer Daten von binären Phasen eines gegebenen Strukturtyps ist wichtig und nicht zuletzt durch den Hinweis auf die Tatsache zu ergänzen, daß Verbindungen innerhalb eines Strukturtyps Umwandlungen (erster Ordnung) durchlaufen können^[2,3]. Darauf versuchte ich in meinem Aufsatz^[4] mit der Aussage aufmerksam zu machen, „daß es wenig sinnvoll ist, die Analyse der Packungseffekte in einem Strukturtyp anhand aller bekannten Beispiele zu beginnen“. Die Laves-Phasen KNa_2 , CsNa_2 und CsK_2 bieten sich geradezu als Modellsystem (metallische Bindung ohne wesentliche Heteropolarität) für das Studium von Packungseffekten an. Die Analyse ergibt eine Beziehung nach Art der Vegard-Regel, d. h. die Abstände zwischen Atomen sind proportional zu der nach der Zusammensetzung gewichteten Atomradiensumme. Auf dieser Basis lassen sich die interatomaren Abstände für die drei Alkalimetallverbindungen unter Benutzung eines allgemeinen Ansatzes für die Anpassung der Atomgrößen an die jeweiligen Koordinationen mit hoher Genauigkeit (3‰) berechnen.

Nach Churcher und Heine^[5] ist eine solche Vegard-Regel für geordnete Systeme nur mit einer einschränkenden Annahme über die interatomaren Potentiale zu deuten. Diese

Annahme ist jedoch konsistent mit der Formulierung der Abstandsabhängigkeit der Kraftkonstanten nach Badgers Regel^[6]. Daher ist zu erwarten, daß für viele intermetallische Verbindungen mit topologisch dichter Packung die Beschreibung nach Vegard eine gute Näherung darstellt. Die Übertragung der für die Alkalimetallverbindungen sehr genau erfüllten Beziehung auf alle Laves-Phasen vom MgZn_2 - und MgCu_2 -Typ zeigt (Fig. 6 in^[4]), daß sie diese Gesamtheit recht gut beschreibt, besser als beispielsweise die einfache Atomradiensumme ($r_M + r_N$). Die Abweichungen und Streuungen der Daten sind jedoch signifikant, wurden teilweise diskutiert^[4] und an keiner Stelle mit „experimentellen Fehlern der aus verschiedenen Quellen stammenden Daten“^[1] abgetan; vielmehr habe ich mehrfach darauf hingewiesen^[4], daß sich in dieser Streuung interessante Aspekte der chemischen Bindung verbergen. So ist nicht zu erwarten, daß Verbindungen wie CaRh_2 , SrIr_2 , AuBi_2 oder NaAu_2 in ihrem „dimensionalen Verhalten“ mit KNa_2 völlig gleich sind. Eine Unterteilung in Gruppen wie in Abb. 1^[1] und deren weitergehende Analyse auf dem von Hellner und Pearson angedeuteten Weg läßt einen Einblick in die chemische Bindung – präziser: interatomare Potentiale und wechselseitige Beeinflussungen der Wirkungsbereiche der Atome – erhoffen. Das Gleiche läßt sich jedoch auch von einer Analyse der Abweichungen der realen Verbindungen vom quantitativ formulierbaren „Vegard-Verhalten“ erhoffen.

Was bedeutet die Bemerkung^[1], „Radienverhältnisse seien wenig ergiebig“? Radienquotienten (r_M/r_N , mit $2r = D$ auch D_M/D_N) sind so gut (oder so schlecht) wie die angenommenen Atomgrößen D_M bzw. D_N . Diese sind strukturabhängig und abhängig vom Bindungspartner – erkennbar z. B. beim Übergang eines Metalles vom kubisch-raumzentrierten in das kubisch-flächenzentrierte Gitter einerseits und am Größenunterschied der Cs-Atome in CsF und CsK_2 andererseits. Daher werden in^[1], aber auch in^[4] alle Darstellungen auf die für die dichteste Kugelpackung der Elemente genormten Werte D_M , D_N bezogen. Es bleibt das Problem der Benutzung von Nächste-Nachbarn-Diagrammen zur Erfassung der in einem Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen^[4]. Hellner und Pearson ziehen eine Auftragung der Gitterkonstanten gegen D_M oder D_N vor; bei Strukturen mit freien Parametern werden die experimentell bestimmten Atomabstände d_{MM} , d_{NN} , d_{MN} (auf die entsprechenden Normwerte D_M , D_N oder $0.5(D_M + D_N)$ bezogen, also z. B. $(D_M - d_{MM})$) anstelle der Gitterkonstanten verwendet. Die von mir gewählte Darstellung^[4] $(D_M - d_{MM})/D_N = f(D_M/D_N)$ entspricht natürlich einer nur im Maßstab jeweils veränderten Wiedergabe der linearen Zusammenhänge in Abb. 1^[1], da für jeden dieser Zusammenhänge D_N konstant ist. Somit liegt das Problem nicht in der Benutzung von Nächste-Nachbarn-Diagrammen an sich, sondern in der Interpretation der so dargestellten experimentellen Befunde. In diesem Zusammenhang sei betont, daß die in^[4] gegebene Interpretation gegenüber früheren^[7] einen ganz verschiedenen Ansatzpunkt hat.

Eingegangen am 29. Dezember 1983 [Z 649 b]

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

- [1] E. Hellner, W. B. Pearson, *Angew. Chem.* 96 (1984) 302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 4.
- [2] A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, R. G. Mains, *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970) 1430.
- [3] D. Weber, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 162 (1983) 230.
- [4] A. Simon, *Angew. Chem.* 95 (1983) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 95.
- [5] C. D. Churcher, V. Heine, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [6] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 128.
- [7] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 1415.