

# Chemische Bindungen – intermetallische Verbindungen

Von Reinhard Nesper\*

*Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet*

Intermetallische Phasen gehören seit jeher zu den schwarzen Schafen in der Herde der chemischen Verbindungen, denn ihre chemische Bindung ließ sich nicht mit den sonst unglaublich gut funktionierenden Valenzregeln beschreiben. Das hat dazu geführt, daß das Wissen über Struktur-Bindungs-Beziehungen in diesen Phasen bis heute recht gering ist, obwohl sie die umfangreichste Gruppe anorganischer Verbindungen bilden. Wegen ihrer breiten Anwendung in der Technik und ihrer variantenreichen Strukturchemie sind neue Ansätze zum Verständnis ihrer Strukturen, Elektronenstrukturen und physikalischen Eigenschaften dringend nötig. Aus der Kombination neuer experimenteller und theoretischer Befunde ergeben sich unerwartet viele Hinweise auf gerichtete chemische Bindungen in Metallen, die eine Linie von den Valenz- über Cluster- und Elektronenmangelverbindungen zu den intermetallischen Phasen sichtbar werden lassen.

*Die Zahl der bis jetzt bekannten einfachen wägbaren Stoffe beträgt 48; hiervon sind 38 metallischer Natur; die 10 übrigen erscheinen ohne metallisches Ansehen, theils gasförmig, theils in fester Gestalt. Sie sind die wichtigsten, welche durch die Mannigfaltigkeit ihrer Verbindungen die Einförmigkeit der Metalle aufheben.*

Leopold Gmelin 1817<sup>[1]</sup>

## 1. Einleitung

Die heutigen chemischen Lehrbücher legen den Schluß nahe, daß sich an der Meinung, die *Leopold Gmelin* vor rund 170 Jahren als Einleitung zu seinem Handbuch äußerte, wenig geändert hat. Damals wie heute liegt das größte kombinatorische Potential bei den metallischen Elementen, weil sie zahlenmäßig die bei weitem größte Gruppe bilden. Doch über die Strukturen von und die chemische Bindung in Legierungen und intermetallischen Verbindungen wissen wir immer noch viel weniger als über die anderer chemischer Verbindungsklassen.

Die Eigenschaften von Metallen und intermetallischen Verbindungen waren für die Menschheit von Anfang an nützlich, und so sind diese Stoffe Wegbegleiter aller Zivilisationen gewesen. Als Zahlungsmittel, Werkzeuge, Gerüstmaterialien, Waffen und auch für die medizinische Prothetik hatten sie schon in den ersten Hochkulturen wichtige Schlüsselstellungen erobert. Zu den ersten metallischen Gebrauchsgegenständen gehörten offenbar Spiegel aus  $\delta$ -CuSn<sup>[2]</sup>. Die Kenntnis der besseren Legierung konnte nicht nur im Altertum und im Mittelalter Kriege entscheiden und über das Wohl und Wehe ganzer Völker bestimmen. Stets hat man es offenbar verstanden, die Eigenschaften von Metallen zu ergründen, zu optimieren und nutzbringend anzuwenden – auch ohne tiefere Kenntnis von Strukturen und chemischer Bindung! Eine Aufzählung auch nur der wesentlichsten Anwendungen würde den Rahmen dieses Beitrags sprengen.

Wichtige Forschungsbereiche für traditionelle und zukünftige Anwendungen sind – in aller Kürze – hochschmelzende hochfeste Superlegierungen, magnetische Verbindungen, leichte hochfeste Legierungen, Supraleiter, metallische Gläser und amorphe Metalle. Auch den Composite-Materialien, Kombinationen von intermetallischen Phasen und nichtleitenden Stoffen, wird eine bedeutende technologische Zukunft vorausgesagt.

## 1.1. Intermetallische Verbindungen

In den letzten zwanzig Jahren ist eine große Zahl neuer anorganischer Verbindungen synthetisiert worden, bei deren Untersuchung man sehr viel über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gelernt hat. Insbesondere die Zintl-Phasen, die chemisch zwischen den Isolatoren und den intermetallischen Phasen angesiedelt sind, seien hier genannt<sup>[3,4]</sup>. Untersuchungen von Verbindungen mit ungewöhnlichen Elektronenstrukturen haben unsere Kenntnisse erweitert und unsere Blickwinkel verändert<sup>[5–7]</sup>, so daß wir heute auch für intermetallische Phasen neue Konzepte entwickeln können.

Die scheinbar einförmigen Elemente und ihre Verbindungen haben sich unter dem Aspekt der chemischen Bindung als „enfants terribles“ entpuppt, und es ist sicherlich mit ein Verdienst der theoretischen Methoden, insbesondere der Quantenmechanik, daß wir auch die komplizierten Elektronenstrukturen intermetallischer Phasen besser verstehen lernen<sup>[10–12]</sup>. Sie weisen vielschichtige Ausprägungen der chemischen Bindung auf, die zunehmend quantitativ faßbar und dadurch transparenter werden<sup>[7–13]</sup>.

Es ist heute völlig unmöglich, einen auch nur einigermaßen vollständigen Überblick über die Vielfalt von intermetallischen Verbindungen im Rahmen eines Artikels zu geben. Deshalb sollen hier insbesondere neue und ungewöhnliche Ansätze zum Verständnis intermetallischer Phasen beleuchtet werden. Da sich Unverstandenes häufig durch Analogiebeziehungen verständlicher machen läßt, ist in Abbildung 1 zunächst ein Zusammenhang zwischen chemischen Verbindungsklassen, Elektronenzahlen und Strukturelementen dargestellt. Wohl zu den ersten elektronisch verstandenen Systemen gehören die salzartigen Verbindungen, bei denen kationische und anionische Komponenten eine komplet-

[\*] Prof. Dr. R. Nesper  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule, ETH-Zentrum  
CH-8092 Zürich

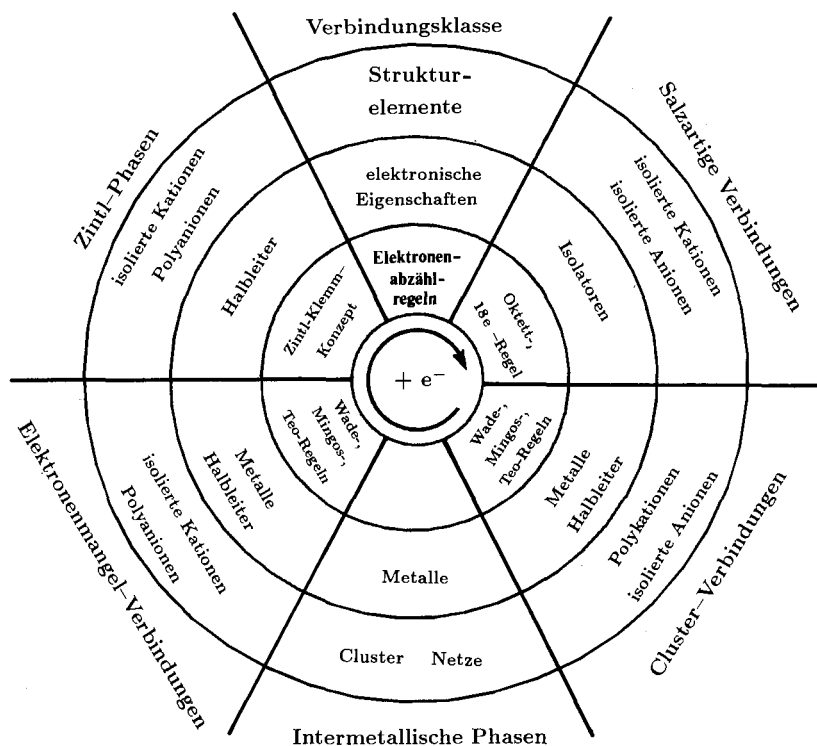


Abb. 1. Zusammenhang zwischen chemischen Verbindungs-klassen über den Vergleich von Strukturelementen, elektronischen Eigenschaften und Elektronenabzählregeln. Man beachte die Vertauschung von Anionen- und Kationenstrukturierung beim Wechsel von Elektronenmangel- zu Cluster-Verbindungen.

te Oktett- oder eine 18e-Schale erhalten. Sulfate, Phosphate und Derivate vieler anderer Oxosäuren wiederum haben schnell gezeigt, daß unterschiedlich fest gebundene chemische Einheiten in einer Struktur nebeneinander existieren können.

Die Zintl-Phasen mit ihren variantenreichen Polyanionen-gerüsten sind jetzt schon eine umfangreiche Familie von Verbindungen, für deren Elektronenstrukturen im wesentlichen die  $(8 - N)$ -Regel gilt<sup>[5, 14, 15]</sup>. Grundsätzlich unterscheiden sie sich nicht von Isolatoren. So ist es auch nicht verwunderlich, daß man Pendants zu vielen Isolatorverbindungen in strukturell ähnlicher Form, nur aus anderen Elementen aufgebaut, als Zintl-Phasen kennt.

Die Grenzfälle von Zintl-Phasen mit „lokal delokalisierten“ Elektronen, die nicht mehr der  $(8 - N)$ -Regel und dem Zintl-Klemm-Konzept entsprechen, markieren einen Übergang zu den intermetallischen Phasen. Dieser kann intensiv untersucht werden, indem eine planvolle chemische Kombinatorik ausgeschöpft wird. In den letzten zwei Dekaden ist so eine große Zahl neuer intermetallischer Phasen synthetisiert worden, die aus chemischer Sicht in der Nachbarschaft

der Zintl-Phasen angesiedelt werden müssen, und doch versteht man die chemische Bindung in ihnen erst im Ansatz. Mit dem fortschreitenden Verständnis der Bindungsverhältnisse in intermetallischen Phasen treten chemische Strukturen zu Tage, die einmal mehr die Einheit der chemischen Stoffe deutlich machen.

Verlassen wir in Abbildung 1 die Isolatoren und Halbleiter, so steht der Weg in zwei Richtungen offen: zu den Elektronenmangel- und zu den Cluster-Verbindungen. Die ersten enthalten in der Regel Polyanionen, die letzteren Polykationen. Beide Sorten von oligo- oder polymeren Baueinheiten gehören zu den Elektronenmangelspezies. Oft weisen sie aber gar keinen Elektronenmangel auf, sondern ihre Strukturen lassen sich mit wohldefinierten „magischen Zahlen“ von Gerüstelektronen korrelieren, an die sie genau angepaßt sind. Diese Zahlen sind, wie K. Wade, D. M. P. Mingos, B. K. Teo und viele andere zeigen konnten, stark von der Art des Arrangements abhängig und weniger davon, ob Polyanionen oder Polykationen vorliegen<sup>[5]</sup>. In vielen intermetallischen Phasen treten beide Fälle auf, meist sehr versteckt im Dschungel hoher Koordinationszahlen. Ihre Entdeckung



Reinhard Nesper wurde am 9. April 1949 in Elze/Han. geboren. Er studierte Chemie an der Universität Münster und schloß das Studium mit der Promotion am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart und an der Universität Münster ab. Von 1978 bis 1990 war er, unterbrochen durch einen Forschungsaufenthalt bei Professor R. Hoffmann an der Cornell University (1984), wissenschaftlicher Mitarbeiter am Stuttgarter Max-Planck-Institut. Er habilitierte sich 1989 an der Universität Stuttgart und folgte 1990 einem Ruf auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an die Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich. Seine Forschungsgebiete sind Festkörperchemie, Strukturbestimmung und Elektronenstruktur fester Stoffe sowie Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und generelle Struktursystematik.

wird die Wahl der richtigen „Clusterbrille“ voraussetzen<sup>[\*]</sup>, die dank zunehmender Erfahrungen in Theorie und Praxis jedoch immer leichter wird. A. Simon hat erst vor kurzem in dieser Zeitschrift ausführlich über Cluster valenzelektronenarmer Metalle berichtet<sup>[33]</sup>.

Auf dem Weg von Elektronenmangel- zu Cluster-Verbindungen werden formal nur die Vorzeichen der Ladungen in den kondensierten Einheiten ausgetauscht – es tritt ein Pol sprung auf, der die Elektronenstruktur des Clusterarrange ments praktisch unbeeinflusst läßt. Isoelektronische polyan ionische und polykationische Einheiten haben demgemäß oft die gleiche Struktur.

Die Definition der intermetallischen Verbindungen als ein heitliche Familie fällt nicht ganz leicht. Gerade wegen der fließenden Übergänge zu den Halbleitern, wegen der kalei doskopartigen Ausprägungen der chemischen Bindung und wegen der außerordentlich vielfältigen Strukturchemie ist eine klare Eingrenzung kaum möglich. „Pearson's Hand book of Crystallographic Data for Intermetallic Phases“ von P. Villars und L. D. Calvert<sup>[17]</sup> enthält kristallographische Daten von Tausenden von Strukturen<sup>[\*\*]</sup>. Die einfachste Definition wäre: intermetallische Phasen sind a) Verbindun gen zwischen Metallen und b) metallische Leiter.

W. B. Pearson hat fünf Gruppen intermetallischer Phasen unterschieden<sup>[19]</sup>:

1) Verbindungen, bei denen dichteste Packungen auftre ten. Ihre Molvolumina sind in der Regel deutlich kleiner als die Summe der Atomvolumina, und die interatomaren Ab stände sind kürzer als die, die man nach Paulings Formel für die Bindungsordnung  $n$  ( $\cong$  Valenz/Koordinationszahl) in in termetallischen Phasen mit  $d_n = d_1 - 0.3 \lg n$  ( $d_1$  ist die Ein fachbindungslänge) erhält<sup>[20]</sup>.

2) Verbindungen, bei denen die Bandstrukturenergie einen großen Anteil an der Gesamtenergie hat (vgl. Abschnitt 5.5). Hierzu gehören die Hume-Rothery-Phasen (die sogenannten  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phasen), die nur für ganz bestimmte Valenzelek tronkonzentrationen<sup>[\*\*\*]</sup> auftreten<sup>[21–24]</sup>.

3) Verbindungen mit Gerüststrukturen. In diesen bilden alle Atome ein gemeinsames Gerüst, in dem die Abstände der nächsten Nachbarn der Pauling-Formel (siehe oben) fol gen. Angeblich werden Regeln zur Valenz oder zur VEK nicht eingehalten.

4) Verbindungen mit Hybrid-Gerüststrukturen, z. B.  $\text{BaAl}_4$ . Sie enthalten Teilstrukturen aus einer oder mehreren Atomsorten, die gewisse Abhängigkeiten von der Zahl der Valenzelektronen zeigen (vgl. auch Abschnitt 5.4).

5) Verbindungen, bei denen die Valenzregeln gelten. Diese sollte man meiner Meinung nach allerdings besser zu den Zintl-Phasen, den Halbleitern, zählen.

Geometrische Klassifizierungen sind in großer Zahl für Gruppen intermetallischer Phasen angegeben worden<sup>[24–26]</sup>. Mit ihnen kann aber die Abgrenzung gegen andere Verbin dungsklassen wie die Zintl-Phasen nicht gut definiert wer den.

## 1.2. Existenzbereiche von Strukturen

Die ersten Ansätze zur Bestimmung der Existenzbereiche unterschiedlicher Strukturen in den zwanziger Jahren bei Ionenkristallen wurden auf der Basis von Radienverhältnis sen starrer Kugeln gemacht<sup>[20, 29–32]</sup>. Schon die Kategori sierung einfacher AB-Verbindungen gelang dagegen so nicht sehr gut. In den siebziger Jahren wurden zunehmend chemi sche Kriterien zur Hilfe genommen, um solche Strukturbe reichsfelder besser gliedern zu können. Dabei wurden einer seits unterschiedliche Radien  $r_s$  und  $r_p$  für s- bzw. p-Orbitale verwendet<sup>[36]</sup>, die unter anderem aus Pseudopotential-Rech nungen erhalten werden können<sup>[37]</sup>, sowie für Haupt- und Übergangsmetallverbindungen Radien für Hybridorbitale entwickelt und zur Klassifizierung der Strukturen ge nutzt<sup>[38–40]</sup>. D. G. Pettifor andererseits hat eine neue, empi risch ermittelte Elektronegativitätsskala erarbeitet, mit der über 500 AB-Verbindungen sauber klassifiziert werden kön nen (Abb. 2)<sup>[45]</sup>. Eine mikroskopische Deutung seiner Werte steht allerdings noch aus. In viel größerem Rahmen haben P. Villars et al. versucht, Regeln zur Vorhersage stabiler bi närer und ternärer intermetallischer Phasen aufzustel len<sup>[46, 47]</sup>.

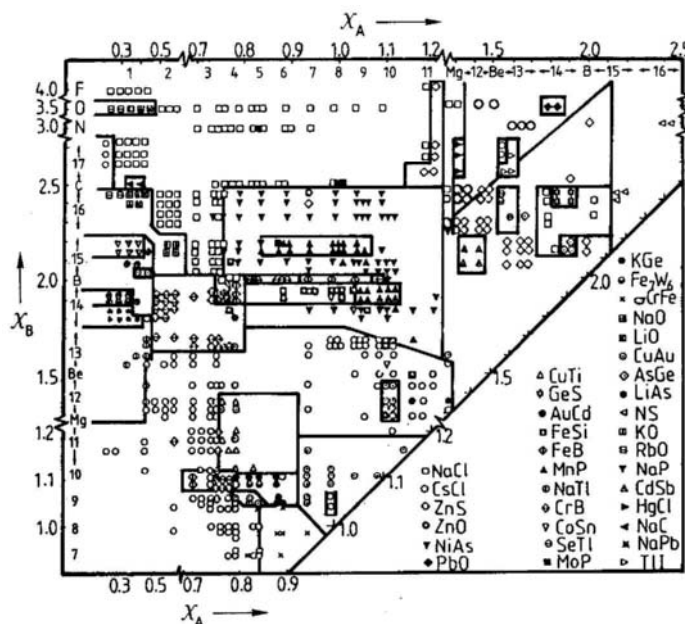


Abb. 2. Strukturfeld nach [45] mit der Aufteilung von 574 AB-Verbindungen mit Hilfe einer speziell justierten Elektronegativitätsskala  $\chi$ .

Weitere neuere Versuche, chemische Kriterien zur Abgren zung von Strukturbereichsfeldern herzuleiten, sind in einer knappen Zusammenfassung bei J. Hafner zu finden<sup>[12]</sup>.

## 2. Ungewöhnliche Elementstrukturen

### 2.1. $\alpha$ -Gallium – eine Alternative zu Borstrukturen

Warum kristallisiert das elementare Gallium in einer rela tiv komplizierten Struktur<sup>[48]</sup> und Aluminium in einer so einfachen Packung wie der kubisch dichtesten (fcc)? Nach neuesten ab-initio-SCF-Rechnungen von M. Parrinello et al.

[\*] Der Jubilar selbst hat auf dieses überaus wichtige Instrument vor einigen Jahren hingewiesen [4].

[\*\*] Etwa 21 000 Literaturstellen von 1973 bis 1982 (partiell bis 1984) wurden ausgewertet. Die „Binary Alloy Phase Systems“ [18] umfassen etwa 1850 Diagramme für binäre Phasen.

[\*\*\*] Als Valenzelektronenkonzentration (VEK) bezeichnet man üblicherweise die mittlere Anzahl von Valenzelektronen pro Atom.

gibt es mehrere Strukturen für Gallium, die sich energetisch nur um wenige  $\text{kJ mol}^{-1}$  unterscheiden<sup>[49]</sup>.

Schmelz- und Siedepunkt von elementarem Gallium liegen mit 303 bzw. 2510 K enorm weit auseinander. Der relativ hohe Siedepunkt zeigt, daß die chemischen Bindungen in Gallium alles andere als schwach sind. Der niedrige Schmelzpunkt ist offenbar darin begründet, daß sich das Element oberhalb von 303 K nicht mehr eindeutig für eine Kristallstruktur „entscheiden“ kann – stetige Phasentransformationen sind angeregt, und das Resultat kann nur eine flüssige Phase sein<sup>[51]</sup>. Man kennt chemische Realzeitabbildungen solcher Vorgänge aus den phantastischen elektronenmikroskopischen Untersuchungen kleiner Metallkristallite von *J. O. Bovin*<sup>[50]</sup>.

$\alpha$ -Gallium zeigt mit seiner orthorhombischen Struktur (Abb. 3 a) zweierlei:

1) Ein einfacher Kompromiß ist nicht immer die beste Lösung. Nach Pseudopotentialuntersuchungen von *V. Heine* et al.<sup>[11]</sup> ist es für Ga energetisch günstiger, statt zwölf langer Abstände wie in der fcc-Anordnung nur fünf, aber dafür kürzere Kontakte unterschiedlicher Länge zu bilden ( $d(\text{fcc-Ga}) = 3.03 \text{ \AA}$  ( $12 \times$ ),  $d(\alpha\text{-Ga}) = 2.48, 2.69$  ( $2 \times$ ),  $2.79 \text{ \AA}$  ( $2 \times$ ) für  $V(\text{fcc-Ga}) = V(\alpha\text{-Ga})$ ). Die Abstandsdisproportionierung ermöglicht einen Kompromiß zwischen Volumen- und Abstandsoptimierung (vgl. Abschnitt 5.5). Wahrscheinlich sind es gerade die vielen konkurrierenden Effekte, die uns das Verständnis der intermetallischen Verbindungen so erschweren.

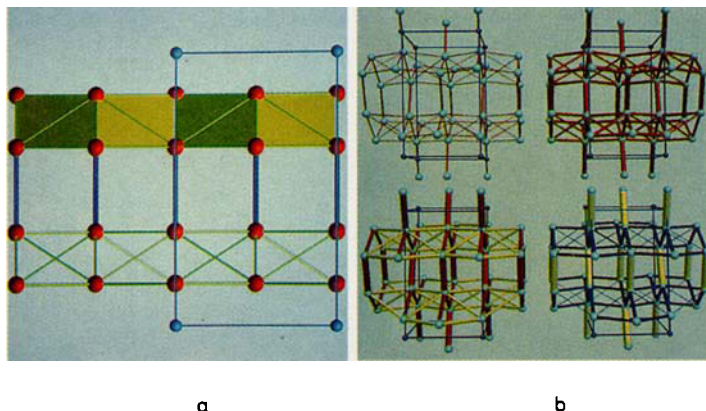


Abb. 3. a) Struktur und b) Sondierung der chemischen Bindungen von  $\alpha$ -Gallium. b) zeigt die Veränderungen der chemischen Bindungen (COOP), wenn die Elektronenzahl von 1 über 2.5 und 3.25 auf 3.5 Elektronen pro Ga erhöht wird: Bindungsstärke anwachsend – rot, gleichbleibend – gelb, abnehmend – blau.

2) Es gibt für elektronenarme Elemente Alternativen zu den Strukturen von elementarem Bor. In Abbildung 3 b erkennt man zunächst deutlich  $\text{Ga}_2$ -Paare mit einer ausgeprägten kovalenten Bindung, weshalb  $\alpha$ -Ga auch von *M. Parrinello* et al. als ein „molekulares Metall“ beschrieben wurde. Die verbleibende Teilstruktur ist aber kein „typisch metallisches Gewirr“ von längeren Kontakten, sondern sie entpuppt sich als zweidimensionales Polymer aus Ikosaederhälften. Mit der Extended-Hückel(EH)-Methode nach *R. Hoffmann* et al.<sup>[8–10]</sup> berechnet man als optimale Elektronenzahl für  $\alpha$ -Ga tatsächlich drei Elektronen pro Atom<sup>[51]</sup>. Kein Elektronenmangel liegt also vor, sondern eine Struktur, die einer relativ kleinen Elektronenzahl opti-

mal angepaßt ist. In dieser Struktur mit abwechselnd auf- und abwärts gerichteten Ikosaederhälften sind die kurzen Ga-Ga-Bindungen gerade die terminalen Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen an den Polyederfragmenten. Sie ist in der Tat eine Alternative zu den Borstrukturen, und es wäre durchaus möglich, daß eine Bormodifikation mit  $\alpha$ -Ga-Struktur Halbleitereigenschaften hätte.

Untersucht man die Veränderung der chemischen Bindungen mit der Zahl der Elektronen pro Atom<sup>[\*]</sup>, so zeigt sich, daß die relative Bindungsstärke bis zum Wert von drei Elektronen pro Atom für alle Bindungen etwa gleichmäßig zunimmt. Die relativen Stärken entsprechen ungefähr den inversen Abständen (vgl. Abb. 3 b). Die insgesamt größte Überlappungspopulation wird bei drei Elektronen pro Ga erreicht, bei mehr Elektronen fällt sie wieder, und zwar zunächst nur für Bindungen in den Ikosaederhälften. Bis etwa 3.25 Elektronen pro Ga verstärken sich aber noch die Bindungen für eine graphitartige Teilstruktur (Abb. 3 b links unten), die auch die kurze Ga-Ga-Bindung (gelbe Bindung in Abb. 3 b rechts unten) enthält. Die Graphitstruktur ist also implizit in der  $\alpha$ -Gallium-Struktur enthalten und könnte auch bei Ga mit der Übertragung von Elektronen durch entsprechende Abstandsänderungen hervortreten!

Bietet man elementarem Aluminium Nucleationszentren an, so entfaltet sich eine phantastische Strukturchemie, in der kaum noch etwas an die triste Eintönigkeit der Elementstruktur erinnert. Als Beleg dafür seien aus der großen Zahl an Verbindungen nur  $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{WAl}_{12}$ ,  $\text{VAl}_{10}$ ,  $\alpha\text{-V}_7\text{Al}_{45}$ ,  $\text{LiMgAl}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}_{13}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Mn}_{60}$  und natürlich die neuen quasikristallinen Verbindungen, z. B.  $\text{MnAl}_6$ <sup>[60]</sup>, genannt. Aus chemischer Sicht würde man  $\alpha$ -Gallium eine deutliche Tendenz zu wenigen, gerichteten Bindungen zuschreiben. Aber Vorsicht – für Al könnte das gleichermaßen gelten, und doch hat Aluminium, wie gesagt, eine fcc-Struktur. Die Pseudopotentialtheorie gibt hier eine interessante Auskunft – mehr dazu aber in Abschnitt 5.5.

## 2.2. Mangan

Auch für elementares Mangan sind die einfachen Anordnungen seiner Nachbarelemente, nämlich kubisch innenzentriert (bcc: Cr, Fe) oder hexagonal dichtest gepackt (hcp: Tc, Re), gerade nicht die günstigsten Strukturen. Es kann seiner Art der chemischen Bindung in einer halbwegs komplizierten Struktur offenbar gerechter werden<sup>[61]</sup>. Mangan und Aluminium sind die entscheidenden Komponenten in den bisher bekannten quasikristallinen Verbindungen. Beide haben eine deutliche Tendenz zu gerichteten chemischen Bindungen (vgl. Abschnitt 2.1). Mangan tritt in zwei komplizierten Modifikationen auf: als  $\alpha\text{-Mn}$  mit 58 und als  $\beta\text{-Mn}$  mit 20 Atomen pro Elementarzelle und mit chiraler Struktur (Raumgruppe  $P4_32$ <sup>[48]</sup>). Im unter Normalbedingungen stabilen  $\alpha\text{-Mn}$  sind in der Elementarzelle vier kristallographisch unterschiedliche Positionen, deren Koordinationspolyeder 12, 13 und 16 Nachbarn aufweisen, besetzt. Die unterschiedlichen Atomabstände und magnetischen Momente<sup>[52]</sup> deuten an, daß den Positionen verschiedene kristallchemische Funk-

[\*] Mit den Kristallorbital-Überlappungspopulationen COOP nach *R. Hoffmann* et al. [8] kann die Veränderung der relativen Bindungsstärke in Abhängigkeit von der Valenzelektronenzahl untersucht werden. Im Modell starrer Bänder spricht man auch von unterschiedlichem Füllungsgrad.

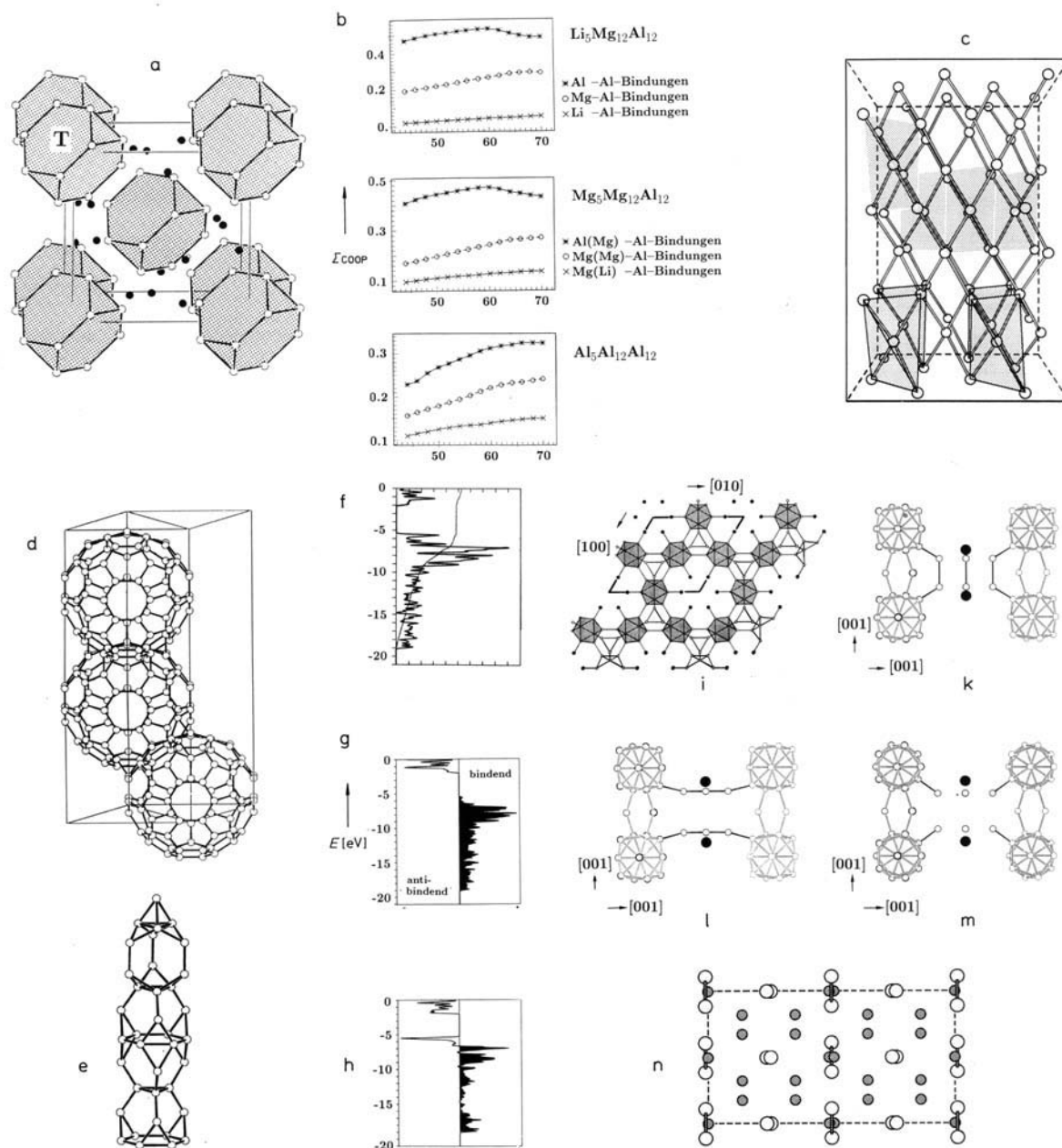


Abb. 4. Ungewöhnliche Elementstrukturen und intermetallische Phasen: a) Struktur der intermetallischen Phase  $\text{Li}_5\text{Mg}_{12}\text{Al}_{12}$  als Modell für die Struktur von  $\alpha$ -Mangan: Die Zentren der gestumpften Tetraeder T sind mit Li besetzt; koordinierende Atome sind Mg (vollscharze Kreise) und Li (offene Kreise). b) COOP-Summen für die Modellverbindungen  $\text{Li}_5\text{Mg}_{12}\text{Al}_{12}$ ,  $\text{Mg}_5\text{Mg}_{12}\text{Al}_{12}$  und elementares Aluminium in der  $\alpha$ -Mangan-Struktur (Elektronenzahlen gelten für die primitive Elementarzelle, hohe Werte für  $\Sigma\text{COOP}$  entsprechen großen Bindungsanteilen). c) Struktur von  $\gamma$ -Plutonium mit verzerrt tetraedrischer Koordination. d) und e) Teildarstellungen des Al-Gerüsts in  $\text{LiMgAl}_2$ . f) Elektronische Zustandsdichte für die dreidimensionale Al-Teilstruktur in  $\text{LiMgAl}_2$ . g) und h) Gewichtete Zustandsdichten (COOP) aus (f), bezogen auf die Al-Atome mit vier bzw. mit fünf und sechs Al-Nachbarn. Die größte Bindungsstärke (maximale Überlappungspopulation) tritt für die ersten bei vier Elektronen pro Al und für die letzteren bei etwa 3.5 Elektronen pro Al auf. Die höher koordinierten Al-Atome nehmen offenbar an „elektronensparenden“ Mehrzentrenbindungen teil. i) Struktur von  $\text{Na}_2\text{Mg}_{5-6}\text{Ga}_9$  mit dreidimensionalem Ga-Gerüst aus Ikosaedern und gestumpften Tetraedern. j) Teil des dreidimensionalen Ga-Gerüsts in  $\text{Na}_2\text{Mg}_{5-6}\text{Ga}_9$  mit unterschiedlichen Verknüpfungen der terminalen Ga-Atome (schwarze Kreise – Na-, Mg-Atome). Die Verknüpfungen durch ein (m), zwei (k) und drei Bindungen (l) haben einen unterschiedlichen Elektronenbedarf an den terminalen Ga-Atomen zur Folge. n) Struktur von  $\text{Ca}_5\text{Ga}_3$ , das Paare mit Ga-Ga-Doppelbindung aufweist.

tionen zukommen. Auffällig sind drei sehr kurze Abstände zwischen Positionen einer Sorte von Mn-Atomen (2.24 und  $2 \times 2.38 \text{ \AA}$ ), die das Fragment eines Friauf-Polyeders, eines gestumpften Tetraeders (T), aufspannen (Abb. 4a). Nicht nur mit der Clusterbrille<sup>[4]</sup>, sondern auch durch experimentelle und theoretische Untersuchungen kann man erkennen, daß diese Einheit den Stabilitätskern der Struktur bildet.

Experimentell findet man Zerlegungsvarianten der  $\alpha$ -Mn-Struktur wie  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  und  $\text{Li}_x\text{Mg}_{17-x}\text{Al}_{12}$  mit zum Teil geordneten Atomverteilungen<sup>[53–55]</sup>. In beiden Verbindungen

besetzt Al ausschließlich eine der vier kristallographisch unterschiedlichen Mn-Positionen und bildet isolierte  $\text{Al}_{12}$ -Cluster. Bei  $\text{Li}_x\text{Mg}_{17-x}\text{Al}_{12}$  bleibt eine weitere Position den Mg-Atomen vorbehalten, und zwei Lagen höherer Symmetrie zeigen eine Mischbesetzung mit Li und Mg. Man kann diese natürliche Zerlegung der Struktur mit quantenmechanischen EH-Rechnungen (COOP<sup>[8, 9]</sup>) nachvollziehen. Dabei erleichtert die Existenz von Verbindungen aus Hauptgruppenelementen die theoretische Behandlung enorm, weil keine d-Orbitale berücksichtigt werden müssen. Für die drei Substan-

zen  $\text{Li}_5\text{Mg}_{12}\text{Al}_{12}$ ,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  ( $\cong \text{Mg}_5\text{Mg}_{12}\text{Al}_{12}$ ) und elementares Aluminium mit  $\alpha$ -Mn-Struktur ( $\cong \text{Al}_5\text{Al}_{12}\text{Al}_{12}$ ) erhält man mit abnehmender Deutlichkeit folgendes Ergebnis (Abb. 4b)<sup>[55]</sup>: Die optimale Elektronenzahl von 60 Elektronen für das gestumpfte Tetraeder kann man nach der  $(8 - N)$ -Regel und nach dem Zintl-Klemm-Konzept verstehen. Die Al-Atome sind dreibindig, entsprechen damit Pseudophosphoratom und können formal als dreibindige Fünfelektronenspezies  $(3b)\text{Al}^{2\ominus}$  bezeichnet werden. Die von Mg besetzten Positionen in  $\text{Li}_5\text{Mg}_{12}\text{Al}_{12}$  partizipieren deutlich an den zwölf nach außen gerichteten Elektronenpaaren (eines pro Al-Atom), die nicht wesentlich an der Bindung in der  $\text{Al}_{12}$ -Gruppe beteiligt sind. Die Annahme von 36 Gerüstelektronen (18 topologische Bindungen) in der  $\text{Al}_{12}$ -Einheit impliziert, daß für das Friauf-Polyeder die für klassische Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen notwendige Elektronenzahl wünschenswert ist. Zumindest für Hauptgruppenelemente wie Aluminium und Gallium entspricht das gestumpfte Tetraeder dem Zintl-Klemm-Konzept. Auch  $\alpha$ -Mangan kommt dieser Beschreibung mit insgesamt 58 (statt 60) Elektronen pro gestumpftem Tetraeder recht nahe. Das setzt allerdings voraus, daß es deutliche Elektronenübertragungen oder eine merkliche Ladungsdisproportionierung zwischen den einzelnen Positionen gibt (vgl. oben).

Viele intermetallische Phasen und gerade solche mit komplizierten Strukturen enthalten Friauf-Polyeder, deren stabiles Gerüst offenbar die gestumpften Tetraeder bilden. Eine einfache Valenzstrukturbeschreibung könnte hier einen neuen Zugang zum Verständnis eröffnen, bevor theoretische Methoden in der Lage sein werden, Strukturen mit 200 und mehr Atomen in der Elementarzelle gut zu behandeln. Es ist jedoch nicht immer einfach, die für die Bindung relevante Baueinheit in der Struktur einer intermetallischen Phase aufzuspüren. Dies gelingt um so besser, je mehr man die besonders stabilen Clusterformen kennt, wozu sicherlich die Synthese polynärer Ersetzungsstrukturen beitragen kann – mehr dazu aber in Abschnitt 3.3.

In der  $\beta$ -Mn-Struktur gibt es nur zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen, aber auch diese verhalten sich ähnlich zueinander wie die in  $\alpha$ -Mn. Die zahlenmäßig häufigere Mn-Sorte (12Mn) hat zwölf viel weiter entfernte Nachbarn ( $d(\text{Mn-Mn}) \approx 2.57 \text{ \AA}$ ) als die Minderheitsorte (6Mn), die wieder drei kurze Abstände mit  $2.36 \text{ \AA}$  neben neun längeren aufweist. Auch hier liegt der Schluß nahe, daß die Mehrheitskomponente kationische, die Minderheitskomponente anionische Züge hat.

### 2.3. Hat Mangan $\text{sp}^3$ -artige Bindungen?

Interessante Ähnlichkeitsbeziehungen zwischen den Strukturen von  $\alpha$ -Mn,  $\gamma$ -Pu und  $\beta$ -Mn einerseits sowie von zwei Modifikationen des weißen Phosphors bzw.  $\text{P}_4\text{S}_3$  andererseits wurden von *H. G. von Schnering*<sup>[56]</sup> und von *A. Simon* et al.<sup>[57]</sup> beschrieben.

Weißer Phosphor  $\text{P}_4$  kristallisiert bei Raumtemperatur in einer Auffüllungsvariante von  $\alpha$ -Mn<sup>[56]</sup>, in der jedes Mn-Atom durch ein  $\text{P}_4$ -Molekül ersetzt ist. Die  $\text{P}_4$  hat als 20e-System vier freie Elektronenpaare, an jedem Phosphoratom eines, die die Spitzen des Tetraeders verlängern. Diese freien Elektronenpaare weichen sich aus. Die  $\text{P}_4$ -Gruppen sollten sich deshalb so zueinander orientieren, daß eine optimale Anordnung von Tetraederflächen zu Tetraederspitzen mög-

lich ist. Wenn es eine Korrelation zwischen den beiden Strukturen unter dem Aspekt der chemischen Bindung gibt, müßte  $\alpha$ -Mn ebenfalls gerichtete Bindungen mit tetraedrischem Charakter aufweisen. Haben die Mn-Atome in  $\alpha$ -Mn also  $\text{sp}^3$ -artige Bindungen, „tetraedrische Ohren“, die zur Bildung der  $\alpha$ -Mn-Struktur beitragen? Diese Überlegung scheint nach dem im vorigen Abschnitt Gesagten nicht so abwegig zu sein. Sie muß aber auch eine Erklärung dafür liefern, daß andere Strukturlösungen wie die Diamantstruktur oder besser eine doppelte Diamantstruktur, d. h. die kubisch innenzentrierte Anordnung wie bei  $\alpha$ -Fe, nicht zum Zuge kommen. Die Tetraeder weisen offenbar nicht in allen Richtungen die gleichen Wechselwirkungen auf – ganz im Sinne der Geometrie der gestumpften Tetraeder von  $\text{Mn}_{12}$  und  $(\text{P}_4)_{12}$ .

Auch für die  $\beta$ -Mn-Struktur gibt es ein molekulares Analogon.  $\text{P}_4\text{S}_3$  kristallisiert bei leicht erhöhter Temperatur in einer Struktur, in der die Molekülzentren die  $\beta$ -Mn-Anordnung haben<sup>[58, 59]</sup>.  $\text{P}_4\text{S}_3$ -Moleküle können sich mit je drei Nachbarmolekülen an bestimmten Positionen offenbar recht dicht packen, nämlich in Richtung der fünfzähligen Flächen. Dafür müssen die anderen zwölf Nachbarn weitere Abstände einhalten.

Plutonium kristallisiert wie praktisch alle Actinide nicht in einer dichtesten Kugelpackung, sondern mit deutlich verzerrter Struktur<sup>[48]</sup>. Man führt dies unter anderem auf Wechselwirkungen zwischen den weiter als bei den Lanthanoiden ausgedehnten f-Orbitalen zurück.  $\gamma$ -Pu ist die stabile Modifikation oberhalb von  $508 \text{ K}$ <sup>[48]</sup>. Die Koordinationszahl ist zehn, wobei die Abstände in vier kürzere von  $3.026 \text{ \AA}$  und sechs längere von  $3.16$  bis  $3.29 \text{ \AA}$  aufgeteilt sind. Vier kurze Abstände, dies entspricht wieder den vier Annäherungsmöglichkeiten an ein  $\text{P}_4$ -Molekül in Richtung der Flächen. Die Struktur kann auch als eine stark verzerrte Variante der Diamantstruktur verstanden werden. In Abbildung 4c ist die Elementarzelle mit einem größeren Ausschnitt der Struktur und einer Polyederdarstellung für die vier nächsten Nachbarn gezeigt. In Richtung der Kanten dieser verzerrten Tetraeder verlaufen also die attraktiven Wechselwirkungen in  $\gamma$ -Pu und die größten Annäherungen in  $\text{P}_4$ . Interessanterweise ordnete *W. B. Pearson* die Elementstrukturen  $\alpha$ -Pu,  $\gamma$ -Pu,  $\alpha$ -Np und  $\alpha$ -U in die Reihe der schwierig zu klassifizierenden Strukturen ein<sup>[24]</sup>.

Die molekularen Einheiten  $\text{P}_4$  und  $\text{P}_4\text{S}_3$  neigen schon bei Raumtemperatur zu Librations- und Rotationsbewegungen. Diese angeregten Zustände finden ihre besten Entfaltungsmöglichkeiten in unterschiedlichen Strukturen, was sich auch in den unterschiedlichen Modifikationen des weißen Phosphors erkennen läßt. *Pauling* hat seine Bindungstheorie für (Übergangs-)Metalle auf die Existenz unterschiedlicher Resonanzstrukturen gegründet. Eine große Zahl solcher Valenzzustände trüge in jedem Metall mit anderem Gewicht zur gemittelten chemischen Bindung bei (vgl. Abschnitt 5.3). Es ist sicherlich eine ungewöhnliche, aber interessante Frage, ob es Zusammenhänge zwischen diesen Bindungen und den Librationsbewegungen in strukturverwandten Anordnungen von Molekülen geben könnte.

## 3. An der Zintl-Grenze

Die als Zintl-Grenze bekannte Trennlinie zwischen halbleitenden und metallischen Elementen verlief in ihrer ur-



sprünglichen, von Zintl angegebenen Form zwischen den Gruppen 13 und 14 des Periodensystems der Elemente. Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium zeigen als Elemente und in ihren Verbindungen eine äußerst eigenwillige Strukturchemie, deren Komplexität die Wirkung gerichteter chemischer Bindungen erkennen läßt. Dennoch entziehen sie sich häufig den klassischen chemischen Bindungskonzepten. Die unscheinbare Maske seiner kubisch flächenzentrierten (fcc) Elementstruktur läßt Aluminium in seinen Verbindungen jäh fallen. Schon vor der Entdeckung des quasikristallinen  $\text{MnAl}_6$ <sup>[60]</sup> war Al bekannt für seine intermetallischen Phasen mit überaus komplizierten Kristallstrukturen. Gerade nahe der Zintl-Grenze ist ein besonders interessanter Einstieg in die Strukturchemie intermetallischer Verbindungen möglich. Es ist sicherlich kein Zufall, daß eben in diesem Bereich des Periodensystems in den letzten zehn Jahren so viele präparative und theoretische Untersuchungen durchgeführt worden sind.

### 3.1. $\gamma$ -Messing als Grenzfall

Die Verbindungen  $\text{Li}_{21}\text{X}_5$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Tl}$ ) kristallisierten in der  $\gamma$ -Messingstruktur. Es konnte nachgewiesen werden (bisher für  $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ <sup>[64–66]</sup>), daß die früher angegebenen Zusammensetzungen  $\text{Li}_{22}\text{X}_5$  falsch sind. Die zentralen Strukturelemente sind  $\text{M}_{20}\text{X}_6$ - und  $\text{M}_{22}\text{X}_4$ -Einheiten, die geometrisch eine Kombination zweier Tetraeder, eines Oktaeders und eines Kubooktaeders und damit ein verzerrter Ausschnitt aus einem kubisch innenzentrierten (bcc) Aristotyp sind<sup>[64]</sup>. Parthé et al. haben einige solcher Kombinationen ineinander gefügter Polyeder als Grundbausteine intermetallischer Phasen beschrieben<sup>[69]</sup>.

Trotz des hohen Li-Gehaltes sind die Silicide, Germanide und Stannide spröde, silbermetallisch glänzende Substanzen. Sie erfüllen das Zintl-Klemm-Konzept aber nicht ganz, wie die Analyse der formalen Ladungen  $(\text{Li}_{21})^{20+}(\text{Si}^{4-})_5$  zeigt. Quantenmechanische Untersuchungen haben ergeben, daß (in der doppelten Formeleinheit) zwei Elektronen zu einem energetisch tief liegenden, im wesentlichen Li-zentrierten Orbital gehören<sup>[70]</sup>. Dieses sogenannte Käfigorbital ist symmetrisch über alle zwölf Li-Atome des äußeren Kubooktaeders verteilt. Auch in anderen Li-Siliciden und -Germaniden mit ungewöhnlichen Elektronenzahlen konnten solche Käfigorbitale festgestellt werden<sup>[7]</sup>. Alle anderen Valenzelektronen befinden sich in Orbitalen, die – typisch für Valenzverbindungen (Isolatoren und Zintl-Phasen) – den elektronegativen Atomen zuzurechnen sind. Verbindungen wie  $\text{Li}_{21}\text{X}_5$  verhalten sich also wie Zwitter aus Valenzverbindungen und intermetallischen Phasen. Sie gehören als  $\gamma$ -Messingvarianten zu den Hume-Rothery-Phasen und ihren Eigenschaften nach (spröde, Halbleiter) zu den Zintl-Phasen. Ihre Elektronenstruktur ist der von Cluster-Verbindungen (die metallisch oder halbleitend sein können) ähnlich. Der größte Teil der Valenzelektronen ist an den Anionen X zentriert, ein kleiner Teil bleibt aber an den Li-Ionen und steht für Kation-Kation-Bindungen zur Verfügung.

Ein weiteres zeigt die Elektronenstruktur von  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ , ebenfalls: Nicht nur die Atome Li und Si, sondern auch die größeren Strukturelemente  $\text{Li}_{20}\text{Si}_6$  und  $\text{Li}_{22}\text{Si}_4$  tauschen Elektronen aus, und es entstehen dadurch Acceptor-Donor-Wechselwirkungen zwischen den Gruppen  $[\text{Li}_{20}\text{Si}_6]^{6+}$  und

$[\text{Li}_{22}\text{Si}_4]^{8+}$  (vgl. auch Abschnitt 2.2). An den Phasen  $\text{M}_{21}\text{X}$  kann beispielhaft demonstriert werden, wie klassische Valenzbindungen und metallische Elektronenzustände in Symbiose stehen. Bei weiterem Eindringen in das Reich der intermetallischen Phasen wird sich die Gewichtung zwischen beiden ändern, die Delokalisierung wird zu- und die Ladungstrennung abnehmen. Dennoch bleiben beide Typen der chemischen Bindung erhalten (vgl.  $\text{KNa}_2$ , Abschnitt 3.4).

### 3.2. Aluminide und Gallide

Binäre und ternäre Verbindungen von Aluminium und Gallium zeigen eine besonders reiche Strukturchemie, in der alle Schattierungen der chemischen Bindung, wie man sie von Borverbindungen kennt, ebenbürtige Pendanten erhalten haben. Nicht nur die Aluminide der Übergangsmetalle bestehen durch komplexe Anordnungen, auch die lange bekannten Mg-Al-Verbindungen haben Strukturen, von denen bisher nur die einfacheren verstanden sind. Schließlich konnte vor kurzem von W. Uhl et al. ein isoliertes  $\text{Al}_{12}$ -Ikosaeder mit entsprechender Ligandensphäre synthetisiert und charakterisiert werden<sup>[67]</sup>.

Man kann sich gerade bei intermetallischen Phasen der experimentellen Chemie bedienen, um Einsicht in die chemische Bindung zu bekommen. Da sie in viel stärkerem Maße als Halbleiter und Isolatoren Phasenbreiten zulassen, ermöglicht der isomorphe Ersatz von Komponenten mit gleicher oder unterschiedlicher Valenz, experimentelle Sondierungen der chemischen Bindung. Die Zerlegung einer Struktur  $\text{AB}_x$  unter Einsatz mehrerer Komponenten zu  $(\text{A}, \text{A}')(\text{B}, \text{B}')_x$  ist am Beispiel von  $\alpha\text{-Mn}$  (Abschnitt 2.2) schon diskutiert worden. Wir hatten dort noch nicht nach der Veränderung der chemischen Bindung gefragt, wie sie z. B. in der Verbindungsreihe  $\text{Li}_x\text{Mg}_{17-x}\text{Al}_{12}$  für verschiedene  $x$  auftritt. Steigendes  $x$  bedeutet Oxidation, also Entzug von Elektronen. Nach Strukturuntersuchungen bleiben die Al-Al-Abstände in den gestumpften Tetraedern davon unberührt, nicht jedoch die Abstände zu den und zwischen den koordinierenden Mg-Atomen. Dies kann man gerade mit dem COOP-Formalismus verstehen<sup>[16, 55]</sup>. Die Mg-zentrierten Orbitale enthalten im wesentlichen die überschüssigen Elektronen ( $> 60$ ), die nicht für die  $\text{Al}_{12}$ -Einheiten benötigt werden:  $\text{Li}_5\text{Mg}_{12}\text{Al}_{12} \cong 65$ ,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} \cong 70$  Elektronen pro Formeleinheit. Sie werden deshalb durch den Elektronenentzug am stärksten beeinflusst.

Im ternären System Li-Mg-Al tritt etwa bei der Zusammensetzung  $\text{LiMgAl}_2$  eine neue Phase auf<sup>[55, 68]</sup>. Obwohl die vielen binären Randphasen des Systems<sup>[189–196]</sup> metallische Eigenschaften haben, sind ihre Strukturen schlecht geeignet, die unterschiedlichen Valenzelektronenzahlen der ternären Abkömmlinge zu tolerieren.  $\text{LiMgAl}_2$  hat deshalb eine komplexe, neuartige Struktur (siehe Abb. 9a, b<sup>[55]</sup>). Gerade die Bildung komplizierter Strukturen ist ein Hinweis darauf, wie nahe solche Phasen den Valenzverbindungen sind. Die Vermutung scheint gut begründet, daß der größte Teil der Valenzelektronen an der lokalen chemischen Bindung teilnimmt und nur wenige bewegliche Leitungselektronen vorhanden sind.

Eine quantenmechanische Behandlung der gesamten Struktur von  $\text{LiMgAl}_2$  scheint heute noch nicht möglich zu sein, wohl aber eine des reinen Al-Gerüsts (Abb. 4d, e), das

„nur“ 46 Atome in der primitiven rhomboedrischen Zelle hat. Seine elektronische Zustandsdichte<sup>[71]</sup> weist eine deutliche Bandlücke bei 3.9 Elektronen pro Al-Atom auf. Die Auswertung von COOP-Kurven zeigt, daß die größere Zahl der Al-Atome, das sind die mit vier Al-Nachbarn, bei vier Elektronen pro Atom<sup>[4]</sup> ihre höchste relative Bindigkeit erreichen. Die wenigen Al-Atome mit fünf und sechs Al-Nachbarn erreichen ihre höchste relative Bindigkeit schon bei etwa 3.5 Elektronen pro Atom (siehe Abb. 4f–h). Sie sind als Kondensationsstellen der Polyeder an Mehrzentrenbindungen beteiligt. Eine derartige Untersuchung ohne Berücksichtigung der Li- und Mg-Atome ist jedoch nur für ein sehr qualitatives Verständnis des Al-Gerüsts von Nutzen und weniger für das Verständnis der kompletten Struktur. Das isolierte Al<sub>76</sub>-Polyeder jedenfalls könnte auch für die Kohlenstoffchemie von Interesse sein: C<sub>76</sub> als Superball?

Im ternären System Na-Mg-Ga tritt eine ähnliche Situation wie im System Li-Mg-Al auf. Hier zeichnen sich insbesondere die Na-Gallide Na<sub>22</sub>Ga<sub>39</sub><sup>[74]</sup> und Na<sub>7</sub>Ga<sub>13</sub><sup>[75]</sup> durch komplexe Kristallstrukturen aus. Neben NaGa<sub>4</sub><sup>[78, 79]</sup> gibt es noch Mg<sub>2</sub>Ga<sub>5</sub><sup>[80, 81]</sup>, MgGa<sub>2</sub><sup>[82]</sup> und MgGa<sup>[83]</sup> als Ga-reiche ternäre Randphasen des Systems. J. Burdett und E. Canadell haben eine ganze Reihe von Galliden mit komplizierten Strukturen, insbesondere solche mit großen Ga-Polyedern, auf ihre Gerüstelektronenzahl hin untersucht<sup>[84]</sup>. Dabei konnten sie eine gute Übereinstimmung der lokalen chemischen Bindungen in den Polyedergerüsten und in deren Verknüpfungen mit den Gesamtelektronenzahlen feststellen. Ihre Ergebnisse sind auch in Tabelle 1 enthalten. Im Prinzip wird hier ein erweitertes Zintl-Klemm-Konzept angewendet, das neben der (8 – N)-Regel noch Abzählregeln für spezielle Polyeder enthält<sup>[85]</sup>. Nachdem die Elektronen der Kationen formal auf die Anionen(Gallium)-Teilstruktur übertragen sind, können wiederum Strukturen, Elektronenzahlen und

Elektronenstrukturen in einfache Beziehungen zueinander gebracht werden.

Na<sub>x</sub>Mg<sub>5-x</sub>Ga<sub>9</sub><sup>[55, 86]</sup> ist eine neue ternäre Phase – wiederum mit eigenem Strukturtyp (siehe Abb. 4). Ga<sub>12</sub>-Ikosaeder sind kondensiert mit gestumpften Ga<sub>12</sub>-Tetraedern (vgl. Abschnitt 2.2). Wenige terminale Ga-Atome weisen eine Lagenfehlordnung mit geringfügigen Verschiebungen auf (Abb. 4k–m). Diese sind korreliert mit einer Fehlordnung von Na- und Mg-Atomen in der direkten Nachbarschaft. Jede der drei Splitpositionen dieser terminalen Ga-Atome gehört offenbar zu einem spezifischen Bindungszustand und einem entsprechenden Elektronenbedarf. Nach dem Zintl-Klemm-Konzept erhält man formal (1b)Ga<sup>4+</sup>, (2b)Ga<sup>3+</sup> und (3b)Ga<sup>2+</sup>. Die Verbindung kann anscheinend lokal auf Veränderungen der Gesamtelektronenzahl reagieren, ohne daß dadurch das Grundgerüst der zwölfgliedrigen Polyeder beeinflusst wird.

Über einen ähnlichen Fall berichten Burdett et al.<sup>[84]</sup>. Für das Redoxpaar Na<sub>21</sub>Ga<sub>39</sub> ( $\cong$  Na<sub>7</sub>Ga<sub>13</sub>)/Na<sub>22</sub>Ga<sub>39</sub> findet man als wesentlichen strukturellen Unterschied nur die Änderung eines Ga-Ga-Abstandes von 2.43 auf 2.54 Å. Der kürzere Abstand soll nach MO-Berechnungen von Burdett et al. einer Ga-Ga-Doppelbindung entsprechen, die angeblich die erste in intermetallischen Phasen wäre. In Ca<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> liegt aber offenbar eine weitere Verbindung mit Ga-Ga-Mehrfachbindung vor (siehe Abb. 4n). Nach dem Zintl-Klemm-Konzept wird Ca<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> als (Ca<sup>2+</sup>)<sub>5</sub>[(Ob)Ga<sup>5+</sup>][Ga<sub>2</sub>]<sup>5+</sup> mit gleicher Zahl an isolierten Ga-Zentren und Ga<sub>2</sub>-Paaren pro Formeleinheit formuliert<sup>[8]</sup>. Der Abstand ist hier mit 2.49 Å nicht wesentlich länger als der in Na<sub>7</sub>Ga<sub>13</sub><sup>[75]</sup>. Beide Abstände sind deutlich länger, als man für eine Ga-Ga-Doppelbindung in einer Neutralverbindung erwarten würde. Man weiß jedoch, daß eine effektive negative Ladung eine Verlängerung der Bindung zur Folge haben kann<sup>[4, 85–87]</sup>.

[\*] Die Atome ohne homöopolare Bindungen (Ob) werden mit Oktettkonfiguration angesetzt, also (Ob)Ga<sup>5+</sup>. Die verbleibenden Valenzelektronen werden formal dem Ga<sub>2</sub>-Paar zugeordnet.

[\*] Gemeint sind die Überlappungspopulationen COOP [8].

Tabelle 1. Strukturen, Strukturelemente und Valenzelektronenzahlen für einige Aluminide und Gallide.

Verbindung	Strukturtyp	q [a]	Strukturelemente [b]	Z [c]	N <sub>e</sub> [d]	N' <sub>e</sub> [d]	Lit.
K <sub>3</sub> Ga <sub>13</sub> [e]	K <sub>3</sub> Ga <sub>13</sub>	– 0.23	{(12b)[Ga <sub>12</sub> ] <sup>2+</sup> } <sub>4</sub> , {(11b)[Ga <sub>11</sub> ] <sup>2+</sup> } <sub>4</sub> , {(3b)Ga <sup>0</sup> } <sub>3</sub> , {(4b)Ga <sup>0</sup> } <sub>8</sub>	8	336 [f]	336	[77]
NaGa <sub>4</sub>	BaAl <sub>4</sub>	– 0.25	vgl. Abschnitt 5.4				[78]
Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub> [e]	Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	– 0.29	{(12b)[Ga <sub>12</sub> ] <sup>2+</sup> } <sub>4</sub> , {(4b)Ga <sup>0</sup> }	6	360	360	[76]
KGa <sub>3</sub> [e]	KGa <sub>3</sub>	– 0.33	{(8b)[Ga <sub>8</sub> ] <sup>2+</sup> } <sub>3</sub> , {(4b)Ga <sup>0</sup> }	3	30	30	[88]
Na <sub>7</sub> Ga <sub>13</sub> [e]	Na <sub>7</sub> Ga <sub>13</sub>	– 0.54	{(9b)[Ga <sub>12</sub> ] <sup>5+</sup> } <sub>12</sub> , {(18b)[Ga <sub>18</sub> ] <sup>11+</sup> } <sub>6</sub>	18	828	828	[75]
Na <sub>22</sub> Ga <sub>39</sub> [e]	Na <sub>22</sub> Ga <sub>39</sub>	– 0.55	{(11b)[Ga <sub>12</sub> ] <sup>4+</sup> } <sub>4</sub> , {(10b)[Ga <sub>12</sub> ] <sup>6+</sup> } <sub>4</sub> , {(13b)[Ga <sub>13</sub> ] <sup>11+</sup> } <sub>4</sub>	4	552	556	[74]
Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub>	Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub>	– 0.80	(4b)Ga <sup>0</sup>	1	20	19	[81]
(Ca,Mg)Ga <sub>2</sub>	CaIn <sub>2</sub>	– 1.00	(4b)Ga <sup>0</sup>	1	8	8	[82]
LiAl	NaTl	– 1.00	(4b)Al <sup>0</sup>	1	4	4	[180]
CaLi <sub>4</sub> Al <sub>2-x</sub>	Laves-Phasen	– 1.00	vgl. Abschnitt 3.4	1	–	8 – 2x	[96]
Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	– 1.33	komplexe Struktur	1	–	13	[100]
LiMgAl <sub>2</sub>	LiMgAl <sub>2</sub>	– 1.50	komplexe Struktur	1	–	9	[55]
Li <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	Li <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	– 1.50	(3b)Al <sup>2+</sup>	1	10	9	[181]
Mg <sub>23</sub> Al <sub>30</sub>	Mo	– 1.53	Ikosaeder, Friauf-Polyeder	1	–	136	[196]
Mg <sub>9</sub> Al <sub>11</sub>	Mg <sub>9</sub> Al <sub>11</sub>	– 1.64					[191]
MgGa	MgGa	– 2.00	(3b)Ga <sup>0</sup>	1	4	4	[83]
Li <sub>4</sub> Mg <sub>13</sub> Al <sub>12</sub>	α-Mn	– 2.50	(3b)Al <sup>2+</sup>	1	66	60	[55]
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	α-Mn	– 2.84	(3b)Al <sup>2+</sup>	1	60	70	[53]
Ca <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	Cr <sub>5</sub> Ba <sub>3</sub>	– 3.33	(0b)Ga <sup>5+</sup> , {(2b)Ga <sup>3+</sup> } <sub>2</sub>	1	17	16	[96]
Mg <sub>2</sub> Ga	Li <sub>2</sub> Sb	– 4.00	(1b)Ga <sup>4+</sup>	1	7	7	[197]
Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>	Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>	– 5.00	(0b)Ga <sup>5+</sup>	1	16	16	[198]

[a] Partialladung auf Al bzw. Ga bei vollständiger Übertragung der Ladung von den Kationen. [b] (nb) gibt die n Bindungspartner eines Atoms in der Einheit an. [c] Zahl der Formeleinheiten in der Zählung. [d] Nach Abzählregeln berechnete (N<sub>e</sub>) oder tatsächlich vorhandene Valenzelektronen (N'<sub>e</sub>), bezogen auf Z. [e] Nach [84]. [f] Berechnung fragwürdig.



Wir selbst hatten in den Halbleiterverbindungen  $\text{Li}_{3-x}\text{B}_{14}$  ebenfalls solche lokalen Veränderungen von Bindungslängen in Abhängigkeit von der Valenzelektronenzahl beobachtet<sup>[72, 73]</sup>. Dabei bleiben auch die oxidierten Varianten mit  $x \geq 0$  rote, transparente Halbleiter. Bei Systemen mit Phasenbreiten können also die Strukturen durch lokale geometrische Veränderungen optimal an die Elektronenzahl adaptiert werden.

Man weiß noch sehr wenig darüber, wie viele der fehlgeordneten intermetallischen Phasen lokal sehr wohldefinierte, stabile Cluster enthalten, deren Varianten nur Reaktionen auf unterschiedliche lokale VEKs sind. Die Konzepte von *S. Andersson*<sup>[162]</sup> und von *Parthé et al.*<sup>[163–165]</sup> zur chemischen Verzwilligung zeigen, daß es für bestimmte Zusammensetzungen keine optimale einheitliche strukturelle Lösung in dem Sinne gibt, daß überall lokal die gleiche Stöchiometrie eingehalten wird. Vielmehr stellt man häufig auch bei intermetallischen Phasen fest, daß Teile stabiler Strukturen mit ganz verschiedener Zusammensetzung miteinander verknüpft – chemisch verzwilligt – werden. Das Resultat ist eine dritte Zusammensetzung, die aber nicht lokal, sondern nur global auftritt (vgl. Abschnitt 6.2).

### 3.3 Varianten des $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -Typs

Die  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -Struktur gehört mit 116 Atomen in der Elementarzelle zu den schon relativ komplexen Strukturen (Abb. 5 a und 9 c<sup>[89]</sup>) und ist in einer großen Zahl intermetallischer Phasen  $\text{M}_6\text{N}_{23}$ <sup>[\*]</sup> verwirklicht<sup>[17]</sup>. Die kleinere Komponente sind in der Regel die elektronegativen Atome N. Sie bilden eine Teilstruktur, deren Basiscluster ein Tetraederstern, eine Anordnung aus einem zentralen und vier flächenverknüpften Tetraedern<sup>[23]</sup>, ist und in der alle Kanten des zentralen Tetraeders durch weitere Atome N überbrückt werden (Abb. 5 b). Über diese Atome ist das zentrale Tetraeder mit den Nachbareinheiten zu einem dreidimensionalen kubisch primitiven Verband kondensiert. Die großen Atome M bilden nichtzentrierte  $\text{M}_6$ -Oktaeder, die eine kubisch flächenzentrierte Teilstruktur erzeugen. (In dieser Hinsicht ist die  $\text{M}_6\text{N}_{23}$ -Struktur mit dem Fluorittyp geometrisch verwandt.) Eine Sorte der Atome N schließlich verbleibt in reiner M-Umgebung, wenn man nur die erste Koordinationssphäre betrachtet.

Auch ohne Kenntnis der breiten Koordinationschemie vierkerniger Metallcluster würde man vom kantenüberbrückten Tetraederstern ein variantenreiches chemisches Verhalten erwarten. Schließlich vereinigt die komplette Einheit  $\text{N}_4[\text{N}_4]\text{N}_2^6 \cong \text{N}_{22}$  alle Koordinationsmöglichkeiten eines Tetraeders: Alle Flächen und alle Kanten sind  $\mu_3$ - bzw.  $\mu_2$ -artig durch Atome N koordiniert, die Spitzen selbst sind dann von drei großen Atomen M umgeben. Ein Blick in die Literatur bestätigt denn auch das schon Vermutete<sup>[17]</sup>. Die Struktur tritt bei so unterschiedlichen Verbindungen wie  $\text{Sr}_6\text{Li}_{23}$  mit 35 und  $(\text{Co}_{16}\text{Si}_7)\text{Ta}_6$  mit bis zu 90 Elektronen pro Formeleinheit<sup>[\*\*]</sup> auf. Unter den etwa 160 Varianten dieses

[\*] M und N sind hier Symbole für Metallatome [24]; N bezeichnet nicht Stickstoff.

[\*\*] Dabei werden für Si vier, für Ta fünf und für Co zwei Valenzelektronen berücksichtigt. Wie viele der d-Elektronen zur chemischen Bindung beitragen und wie viele praktisch inert am Übergangselement verbleiben, ist bis heute nicht gut nach einfachen Regeln anzugeben. *Pauling* hat hierzu aber Ansätze geliefert [20].

Strukturtyps findet man auch eine Valenzverbindung, die Zintl-Phase  $\text{Mg}_6(\text{Cu}_{16}\text{Si}_7) \cong (\text{Mg}^{2+})_6(\text{Cu}^+)_7(\text{Si}^{4-})_7$ . Im ternären System Li-Ca-Al treten Varianten  $\text{Ca}_6\text{Li}_x\text{Al}_{23-x}$  auf, die signifikante Zerlegungsmuster der N-Teilstruktur zeigen (Abb. 5 c–f). Durch teilweise geordnete Besetzung be-

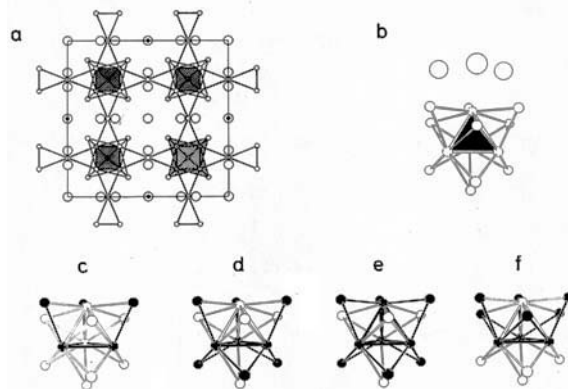


Abb. 5. Zum  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -Typ: a) Elementarzelle in [001]-Richtung (zentrale Mn-Tetraeder gepunktet, Tetraederstern rechts unten hervorgehoben); b) Tetraederstern mit Koordination der Kanten des zentralen Tetraeders (schwarz ausgefüllt) durch Mn-Atome und der Spitzen durch die großen Th-Atome (für eine Spitze gezeigt); c)–f) einige Möglichkeiten, im System  $\text{Ca}_6\text{Li}_x\text{Al}_{23-x}$  Cluster als Fragmente des Tetraedersterns zu erzeugen. Die ausgefüllten Kreise entsprechen Al, die offenen Li. Nach Berechnungen der COOP sind diesen Atomclustern folgende Elektronenzahlen pro Al-Atom für eine optimale Bindung zuzuordnen: c) 4,5, d) 4,2, e) 3,6, f) 3,2 (hypothetischer Ikosaeder).

stimmter Positionen mit Li verbleiben  $\text{Al}_{11-x}$ -Fragmente. Da diese in der Regel nicht zu oligomeren Einheiten aufgelöst werden, sondern im Verbund als Atome N bleiben, kann ihr Elektronenbedarf wiederum nur durch Bandstrukturrechnungen (COOP) ermittelt werden. Erste Untersuchungen zeigen, daß tatsächlich eine große Zahl unterschiedlicher Fragmente mit spezifischem Elektronenbedarf bequem strukturell verwirklicht werden kann<sup>[71]</sup>.

### 3.4 Laves-Phasen als Beispiel

Laves-Phasen  $\text{MN}_2$  gehören zu den typischen intermetallischen Verbindungen. Die klassischen drei Typen von Laves-Phasen mit  $\text{MgCu}_2$ - (Abb. 6 a oben, zweite von links und Abb. 9 c),  $\text{MgNi}_2$ - (Abb. 6 a oben, erste von links), und  $\text{MgZn}_2$ -Struktur (Abb. 6 a oben, dritte von links) treten für unterschiedliche VEKs auf. *F. Laves* selbst hatte die Bedeutung geometrischer Faktoren – höchstmögliche Symmetrie, höchste Raumerfüllung und größte Anzahl von Nachbarn – hervorgehoben, allerdings mit der Einschränkung, daß keine anderen einflußreichen Faktoren wirken<sup>[90]</sup>. Ein entsprechendes Modell von *Laves* und *Parthé* auf der Basis starrer Kugeln wurde bereits von *Pearson* als unzureichend kritisiert<sup>[24]</sup>. Einige intermetallische Phasen kristallisieren denn auch, obwohl ihr Radienverhältnis  $r_M/r_N$  1.225 beträgt, in anderen Strukturen. Ein Beispiel ist  $\text{ThAl}_2$ , das den  $\text{AlB}_2$ -Typ bevorzugt. Ein genereller geometrischer Ansatz, der Radien, Koordinationszahlen und Vegard-Regel miteinander verbindet, wurde vor kurzem von *A. Simon* publiziert<sup>[91]</sup>. Gerichtete chemische Bindungen führen aber zu Störungen des Konzeptes<sup>[41]</sup>. Es hat jedoch den Anschein, daß die rein geometrische Interpretation der Strukturbeziehungen von

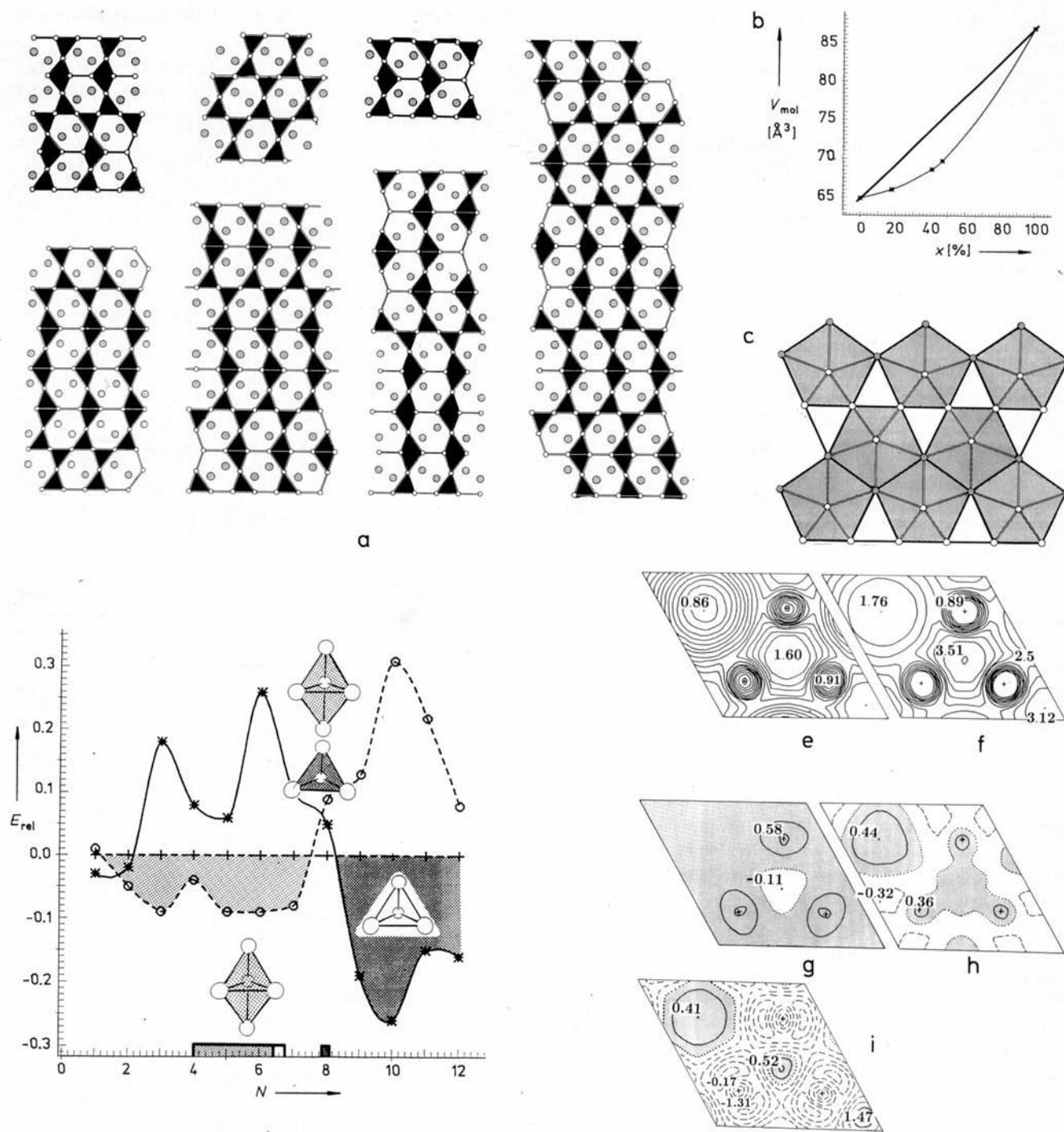


Abb. 6. Laves-Phasen  $\text{MN}_2$ : a) Einige Stapelvarianten mit schwarz ausgefüllten Polyedern der Mehrheitskomponente N. Die hexagonalen Abfolgen zeichnen sich durch die Verknüpfung von trigonalen Bipyramiden  $\text{N}_3$  (spitzen- und kantenverknüpfte Dreiecksflächen), die kubischen durch die von Tetraedern  $\text{N}_4$  aus (spitzenverknüpfte Dreiecksflächen). b) Experimentell bestimmte Molvolumina der ternären Phasen  $\text{CaLi}_2\text{Al}_{2-x}$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$ . Man erkennt deutlich die Abweichung von der Vegard-Regel. c) Netz aus Fünf- und Dreiringen in der kubischen Laves-Phase. d) Vergleich der relativen Energieeigenwerte der  $\text{MgCu}_2$ -(\*),  $\text{MgZn}_2$ - (o) und  $\text{MgNi}_2$ -Struktur (+) in Abhängigkeit von der Valenzelektronenzahl  $N$  nach EH-Bandstrukturechnungen [96]. Die für die Phasen  $\text{CaLi}_2\text{Al}_{2-x}$  bestimmten Strukturen sind als Balken über der Abszisse eingetragen. e)–i) Berechnete Elektronendichten und Elektronendifferenzdichten für die hexagonalen Laves-Phasen  $\text{KNa}_2$  (e),  $\text{MgZn}_2$  (f) bzw.  $\text{CaLi}_2$  (g),  $\text{CaMg}_2$  (h) und kubisches  $\text{CaAl}_2$  (i). Schnitte jeweils durch die Basisfläche der trigonalen Bipyramide, bei (i) durch das Zentrum des Tetraeders. Die Zahlen geben ausgewählte Maxima und Minima an (nach [12]).

Laves-Phasen mehr Fragen offen gelassen hat, als sie in vernünftiger Weise beantworten konnte<sup>[24]</sup>.

Pearson gibt zwei alternative Beschreibungen für die Strukturen von Laves-Phasen  $\text{MN}_2$  an:

1) Die großen Atome M bilden  $3^6$ - und die kleinen Atome N  $3636$ -Netze<sup>[\*]</sup> (Kagomé-Netze) senkrecht zu  $C_3$ - bzw.

[\*] Diese Schläfli-Symbolik gibt an, welche Polygone um die Netzknoten verteilt sind: 3  $\triangleq$  Dreieck, n  $\triangleq$  n-Eck.

$C_6$ -Achsen (in hexagonalen und rhomboedrischen Strukturtypen senkrecht zur  $[00h]$ -Richtung, in der kubischen Struktur senkrecht zu den  $[hhh]$ -Richtungen mit  $h = \pm 1$ ).

2) Die Atome M bilden  $35^3$ - und die Atome N  $3535$ -Netze (im kubischen Strukturtyp senkrecht zu  $[hh0]$ -Richtungen mit  $h = \pm 1$ ). In dieser Sicht sind die Laves-Phasen Abkömmlinge von Frank-Kasper-Strukturen mit vorwiegend ikosaedrischer Koordination.

Durch Änderung der Stapelfolgen der Kagomé-Netze kann man ähnlich wie bei den tetraedrischen Strukturen (z. B. den SiC-Varianten<sup>[14]</sup>) eine große Zahl von Polytypen erzeugen. Tatsächlich kennt man heute über die einfachen Typen von Laves-Phasen hinaus eine ganze Reihe solcher Polytypen<sup>[92–95]</sup>, von denen einige in Abbildung 6a dargestellt sind.

Das Studium dieser Strukturen zeigt, daß auch Laves-Phasen als typische intermetallische Phasen sehr fein abgestuft auf die Veränderung von Zusammensetzung und Valenzelektronenzahl reagieren können. Denn im Gegensatz zu den Polytypen bei Strukturen mit tetraedrischen Bauelementen hat eine hexagonale Abfolge der Kagomé-Netze ein anderes direktes Verknüpfungsmuster in der N-Teilstruktur zur Folge als eine kubische Stapelung. Im ersten Fall entstehen spitzenverknüpfte trigonale Bipyramiden  $N_5$ , im zweiten Fall aber spitzenverknüpfte Tetraeder  $N_4$ . Schon die Wade-schen Elektronenabzählregeln ergeben für die trigonale Bipyramide und für das Tetraeder unterschiedliche optimale Valenzelektronenzahlen. Mit  $N_5^{2-}$  und  $N_4^{4-}$  sind zwar beide isoelektronisch, aber der Elektronenbedarf pro Atom ist beim Tetraeder größer.

Untersuchungen von ternären Laves-Phasen  $CaLi_xAl_{2-x}$  spiegeln diesen Trend auch für die kondensierten Polyeder in den Kristallstrukturen wider<sup>[96]</sup>. Im ternären System Li-Ca-Al treten  $CaLi_2$  und  $CaAl_2$  als binäre Randphasen mit der hexagonalen  $MgZn_2$ - bzw. der kubischen  $MgCu_2$ -Struktur auf. Dazwischen findet man, allerdings nicht über den gesamten Bereich, die ternären Mischphasen  $CaLi_xAl_{2-x}$ . Mit steigendem Al-Gehalt kristallisieren sie zunächst im  $MgZn_2$ -Typ, dann in der  $MgNi_2$ -Struktur mit je 50 % hexagonalen und kubischen Stapelfolgen und schließlich im  $MgCu_2$ -Typ. Die Valenzelektronenzahl pro Formeleinheit nimmt in dieser Reihe von vier auf acht Elektronen zu. Die Veränderung der Molvolumina weicht, im Gegensatz zur Vegard-Regel<sup>[91]</sup>, signifikant von einem linearen Verhalten ab (Abb. 6b). Vergleichende EH-Untersuchungen sind in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. In Abbildung 6d sind berechnete relative Stabilitätsverhältnisse und die ermittelten Strukturen in Abhängigkeit von der Valenzelektronenzahl dargestellt. Für Laves-Phasen, deren Komponenten Hauptgruppenelemente sind, scheint danach der bestimmende Faktor für die Wahl der Struktur die chemische Bindung zu sein, die sich durch Strukturwechsel an unterschiedliche Valenzelektronenzahlen adaptiert<sup>[96]</sup>.

Y. Komura et al. haben für ihre ternären Laves-Phasen aus Kupfer, Silber und Zink mit steigender VEK zunächst kubische, dann hexagonale und schließlich wieder kubische Strukturtypen gefunden<sup>[92–95]</sup>. Es ist nicht klar, ob diese andere Abfolge von Strukturen auf den Einfluß der d-Orbitale zurückgeführt werden kann oder ob bei VEKs von weniger als vier Elektronen pro Formeleinheit der kubische

Strukturtyp noch einmal begünstigt ist. Die optimalen VEKs für Laves-Phasen mit d-Metallen sind von R. Haydock und R. L. Johannes mit der Rekursionsmethode ermittelt worden<sup>[97]</sup>. Ihre Werte für die drei klassischen Laves-Phasen sind in Tabelle 2 enthalten. Eine Interpretation der lokalen chemischen Bindung in Übergangsmetallverbindungen steht noch aus. Die elektronenarmen Alkalimetallverbindungen  $KNa_2$ ,  $CsNa_2$  und  $CsK_2$  jedenfalls haben hexagonale Strukturen.

Nach Untersuchungen von J. Hafner unterscheiden sich die Valenzelektronendichten in binären intermetallischen Phasen in charakteristischer Weise von denen der zugehörigen reinen Metalle. Hafner findet sogar in Verbindungen wie  $KNa_2$  (Abb. 6e) und  $CsK_2$  eine Dichteverteilung mit ausgeprägten Maxima, die bedeutend inhomogener ist als die in den Elementstrukturen. So sind bereits in  $CaLi_2$  (Abb. 6g) Maxima an den Li-Positionen zu sehen. In  $CaMg_2$  (Abb. 6h) kommt noch Elektronendichte im Zentrum des  $Mg_5$ -Polyeders hinzu. Beide Verbindungen haben die  $MgZn_2$ -Struktur (Abb. 6f). In den  $Al_4$ -Tetraedern von kubischem  $CaAl_2$  (Abb. 6i) erreicht die Dichte schließlich einen besonders hohen Wert. Da die Al-Atome in Abbildung 6i nicht im selben Schnitt liegen wie das Zentrum des Tetraeders, sind die Elektronendichten um die Al-Atome hier nicht sichtbar. Die interstitiellen Maxima sind ausschließlich auf das Innere der  $N_4$ -Tetraeder ( $MgCu_2$ -Typ) und der trigonalen  $N_5$ -Bipyramiden beschränkt; Polyeder, an denen Atome M teilhaben, weisen keine Dichteanhäufungen auf<sup>[12]</sup>.

Solche Dichteverteilungen sind nicht auf Laves-Phasen beschränkt. Auch andere Verbindungen von Alkalimetallen, z. B.  $Cs_6K_7$ , zeigen ähnliche Effekte. Die  $M_6N_7$ -Phasen kristallisieren in einer Struktur, in der zweidimensionale Ausschnitte aus der kubischen Laves-Phase mit Schichten spitzenverknüpfter  $N_4$ -Tetraeder abwechseln, in denen nur Atome M liegen. In den letzteren ist die Elektronendichte sehr uniform, während man im Inneren der  $N_4$ -Polyeder wiederum Dichtemaxima berechnet<sup>[12]</sup>.

Die Serie der Laves-Phasen zeigt sehr schön, wie sich lokale chemische Bindungen Schritt für Schritt aus der Gleichverteilung der Elektronendichte herauskristallisieren, beginnend mit den reinen Alkalimetallverbindungen über Calciummagnesium<sup>[8]</sup> bis hin zu  $CaAl_2$  mit offenbar recht starker chemischer Bindung (Schmelzpunkt 1352 K). Auch die große Vielfalt der von Komura et al. untersuchten Laves-Phasen reiht sich ein in das Bild räumlich gerichteter chemischer Bindungen.

*Why do the compounds  $Cu_5Zn_8$  and  $Cu_9Al_4$  exist, since they have no similarity in chemical composition but are isomorphous, and have atomic arrangements of a ridiculous complexity?*

W. Hume-Rothery 1926<sup>[21]</sup>

Tabelle 2. Laves-Phasen: Zusammenhang zwischen Strukturtyp und VEK von Hauptgruppen- und Übergangsmetallkomponente [97].

Strukturtyp	VEK	
	Übergangsmetall [a]	Hauptgruppenelement
$MgCu_2$	$\leq 3.4$	$\leq 7.7$
$MgZn_2$	$\leq 4.9$	$\leq 6.6$
$MgNi_2$	$6.5-6.9$	$\geq 7.7$

[a] Die rechten Werte sind die für  $CaAl_2$  berechneten optimalen VEKs.

#### 4. Zum Aufbau von Strukturen

Diese von W. Hume-Rothery 1926 gestellte Frage<sup>[21]</sup>, wiederholt 1967 von F. Laves<sup>[90]</sup>, hat bis heute keine ausreichenden

[\*] Man tutzt unwillkürlich bei dieser Bezeichnung – zu ungewöhnlich ist ein Mg-Polyanion doch noch –, aber sie ist völlig konform mit den Befunden.

de, chemisch befriedigende Antwort gefunden. Im Gegenteil – trotz stürmischer Entwicklung der theoretischen Methoden zur Beschreibung der Elektronenstruktur chemischer Verbindungen hat die noch rasantere Entwicklung der Strukturbestimmung<sup>[98,99]</sup> neue Strukturen ans Licht gebracht, deren Komplexität die der älteren, noch immer unverstandenen um Größenordnungen übertrifft. Heute liefern uns intermetallische Phasen in Form von Quasikristallen Strukturen von solcher Größe, daß selbst Proteine und Polymere dagegen wie Zwerge erscheinen – jeder Quasikristall ist praktisch ein Riesenmolekül.

Es hätte aber dieses Beispiels nicht mehr bedurft, um zu zeigen, daß intermetallische Verbindungen ebenso wie klassische Valenzverbindungen weitreichende, komplexe Strukturmuster aufbauen können, und dies gegen die Kraft der dichtesten Packung, die stets die einfachsten geometrischen Lösungen favorisiert<sup>[11]</sup>. Immerhin sind die herrlichen Strukturbestimmungen von *S. Samson* an  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NaCd}_2$  und  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ <sup>[100–102]</sup> schon vor einer Generation mühsam erarbeitet worden. Heute sind sie wegen zu großer Komplexität nahezu wieder vergessen; die Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  tut ja ihre Dienste in vielen Werkstoffen, auch ohne daß wir ihre innerste chemische Struktur richtig verstehen.

#### 4.1. Polyeder und Netze

Für geometrische Beschreibungen intermetallischer Phasen werden in der Regel Koordinationspolyeder oder ebene Netze benutzt. Sie dienen beispielsweise in den Monographien von *K. Schubert*<sup>[23]</sup>, *W. B. Pearson*<sup>[24]</sup>, *P. I. Kripyakevitsch*<sup>[103]</sup> sowie *S. Andersson* und *B. G. Hyde*<sup>[26]</sup> mit unterschiedlicher Gewichtung zur Klassifizierung dieser Verbindungen. In Abbildung 7 sind einige der häufigeren Polyedertypen dargestellt. Wegen des generellen Trends zu dichtesten

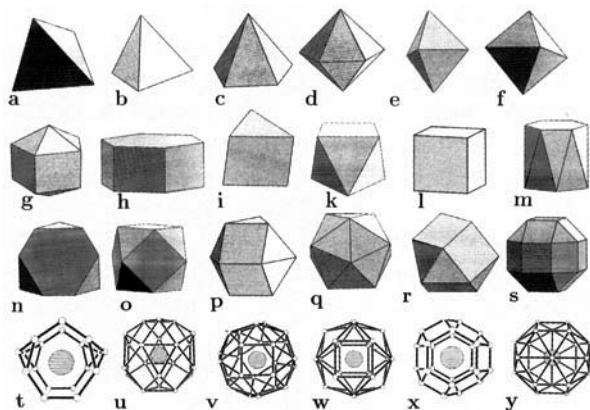


Abb. 7. Typische Polyeder in intermetallischen Verbindungen (CN = Koordinationszahl): a) Tetraeder (CN = 4); b) quadratische Pyramide (CN = 5); c) pentagonale Pyramide (CN = 6); d) hexagonale Bipyramide (CN = 8); e) trigonale Bipyramide (CN = 5); f) Oktaeder (CN = 6); g) zweifach überkapptes pentagonales Prisma (CN = 12); h) hexagonales Prisma (CN = 12); i) trigonales Prisma (CN = 6); k) Archimedisches Antiprisma (quadratisches Antiprisma) (CN = 8); l) Würfel (CN = 8); m) hexagonales Antiprisma (CN = 12); n) gestumpftes Tetraeder (Kern des Friauf-Polyeders, CN = 12); o) Kubooktaeder (kubisch dichteste Kugelpackung (fcc), CN = 12); p) hexagonales Pendant zum Kubooktaeder (CN = 12); q) Ikosaeder (CN = 12); r) Edshammars-Polyeder (CN = 11); s) Koordinationspolyeder (KP) um ein  $\text{Sr}_6$ -Oktaeder in  $\text{Sr}_6\text{Mg}_{23}$  („CN“ = 44, 20 der 32 Flächen sind noch von Mg zentriert); t)  $\text{B}_{19}$ -KP um Th in  $\text{ThB}_4$  (CN = 18); u)  $\text{Hg}_{20}$ -KP um Ba in  $\text{BaHg}_{11}$  (CN = 20); v)  $\text{Zn}_{24}$ -KP um Na in  $\text{NaZn}_{13}$  (CN = 24); w)  $\text{Mg}_{20}$ -KP um Ce in  $\text{Ce}_5\text{Mg}_{41}$  (CN = 20); x)  $\text{B}_{24}$ -KP um U in  $\text{UB}_{12}$  (CN = 24); y)  $\text{Cd}_{22}$ -KP um Ba in  $\text{BaCd}_{41}$  (CN = 22). In t)–y) ist das Polyeder jeweils transparent dargestellt, um das Zentralatom erkennen zu können.

Packungen sind die größeren Polyeder stets zentriert. Hexagonales Prisma (z. B. in  $\text{VAl}_{10}$ ), quadratisches Antiprisma (z. B. in  $\text{VAl}_{10}$ ), und Tetraeder (z. B. in den Laves-Phasen) können ebenso wie die Pyramiden auch ohne Zentralatom auftreten. Koordinationen mit mehr als zwölf Nachbarn sind besonders dann häufig, wenn sich die Atomgrößen deutlich unterscheiden. In den Frank-Kasper-Strukturen, denen die Laves-Phasen auch zugerechnet werden, findet man Koordinationszahlen von 12, 14, 15 und 16. Diese Frank-Kasper-Polyeder durchdringen sich in der Regel. Sie liefern deshalb nur ein recht verwirrendes Abbild der Gesamtstruktur, können jedoch wie in der  $\alpha$ -Mn-Struktur oft noch in Untereinheiten zerlegt werden, die eher strukturelle Bedeutung haben. Eine solche Einheit ist das Friauf-Polyeder aus 16 Atomen, die in 12 + 4 aufgeteilt werden können und in dieser Form für die Diskussion chemischer Bindungen relevant sind (vgl. Abschnitt 2.2).

Noch größere, von nur einem Atom zentrierte Polyeder treten unter anderem in  $\text{Ce}_5\text{Mg}_{41}$  als  $\text{CeMg}_{18}$ <sup>[\*]</sup>, in  $\text{BaHg}_{11}$  als  $\text{BaHg}_{20}$ , in  $\text{BaCd}_{11}$  als  $\text{BaCd}_{22}$ , in  $\text{NaZn}_{13}$  als  $\text{NaZn}_{24}$  und in  $\text{UB}_{12}$  als  $\text{UB}_{24}$  auf<sup>[24]</sup>. In  $\text{Sr}_6\text{Mg}_{23}$  wird ein  $\text{Sr}_6$ -Oktaeder von 44 Mg-Atomen koordiniert. Bor selbst bildet in  $\text{UB}_{12}$  eine Teilstruktur aus nichtzentrierten Kubooktaedern, die das  $\text{B}_{24}$ -Polyeder ergeben. Nicht alle Polyederbeschreibungen sind unter dem Aspekt der chemischen Bindung vorteilhaft. Manches Polyeder kann zerlegt werden oder ist nur Teil einer anderen stabilen Einheit. Die Kondensation von Clustern zu oligomeren und polymeren Einheiten schlägt wie das Anwachsen der radialen Clustergröße Brücken zu den intermetallischen Phasen. Auch Arbeiten hierzu sind in der letzten Zeit in steigender Zahl erschienen<sup>[33–35]</sup> – ein Hinweis auf die große Bedeutung, die diesen Brücken zwischen „Molekül“ und Festkörper zugemessen wird.

Unter anderem *Pearson*<sup>[24]</sup>, *O’Keeffe* und *Hyde*<sup>[28]</sup> und zum Teil auch *Kripyakevitsch*<sup>[103]</sup> haben intermetallische Phasen ausführlich mit Hilfe meist ebener Netze aus kondensierten Drei-, Vier-, Fünf- und Sechsecken beschrieben. Alle Autoren haben dabei ihre besondere Aufmerksamkeit den geometrischen Zusammenhängen geschenkt. Unter dem Aspekt der chemischen Bindung müssen die Netze sicherlich noch einmal überarbeitet werden, weil sie zum Teil ganz unterschiedliche Wechselwirkungen enthalten. Als Beispiel sei die Beschreibung der kubischen Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$  mit parallel zu den  $(h\bar{h}0)$ -Ebenen ( $h = \pm 1$ ) auftretenden Netzen aus Drei- und Fünfecken genannt (Schläfli-Symbole:  $35^3 + 3535$ <sup>[24]</sup>, siehe Abb. 6c). Daß sowohl Mg- als auch Cu-Atome an diesen Netzen beteiligt sind, wirkt aus struktureller Sicht eher verwirrend, weil die stärkeren Wechselwirkungen diejenigen zwischen den Cu-Atomen sind (vgl. Abschnitt 3.4). Insbesondere in den letzten fünf Jahren sind systematische theoretische Untersuchungen zum Elektronenbedarf ausgewählter Polyeder und Netze in intermetallischen Phasen durchgeführt worden, auf die in Abschnitt 5.4 noch näher eingegangen wird.

#### 4.2. Fraktales und Quasikristalle

Die Reproduktion optimaler Bauprinzipien bei unterschiedlichen Randbedingungen scheint zu den grundlegenden Strategien der Natur zu gehören. Geometrische Muster

[\*] Diese Schreibweise bedeutet, daß 18 Mg-Atome 1 Ce-Atom umgeben.

können aber in der realen Welt nicht genau gleich, sondern nur ähnlich wiederholt werden, wenn die Objekte unterschiedlich groß sind: Abstände ( $d$ ), Oberflächen ( $\sim d^2$ ) und Volumina ( $\sim d^3$ ) sind nicht gleichzeitig linear skalierbar.

Optimale Muster können aber in ähnlicher Form mit unterschiedlicher Skalierung wiederholt werden. Man nennt diesen Effekt Selbstähnlichkeit. Sie wurde von *B. Mandelbrot* als Konzept der fraktalen Geometrie zuerst erkannt und mathematisch beschrieben<sup>[104]</sup>. Fraktale haben nicht nur zum Verständnis komplexer Wachstumsprozesse beigetragen, sondern sie bieten auch die Möglichkeit, Übergänge zwischen Dimensionen herzustellen. Für den Mathematiker ist eine Linie eindimensional. Das chemische Pendant, die lineare Kette von Atomen, ist aber ein nur quasieindimensionales Gebilde aus dreidimensionalen Objekten, den Atomen. Ein lineares Molekül mag zwar, wenn es lang genug ist, ausgeprägt eindimensionale Eigenschaften zeigen, aber es hat auch eine zweidimensionale Oberfläche im Bild der van-der-Waals-Radien und natürlich eine dreidimensionale Elektronendichte. Die Reaktivität eines jeden Moleküls ist sicherlich eine Funktion dieser und noch anderer Eigenschaften und könnte z. B. von einer fraktalen Dimension  $2 < n < 3$  zwischen Oberfläche und Volumen, bezogen auf seine Elektronen, abhängen.

Der Chemiker muß stets die für seine Betrachtung wesentlichen Aspekte herausgreifen und daraus die von ihm gewünschte Strategie erarbeiten, auch ohne eine vollständige Theorie zur Hand zu haben. Ich bin sicher, daß das Nutzen fraktaler Zusammenhänge schon lange unbewußt zu dem gehört, was man „Gefühl für Chemie und für chemische Systeme“ nennt. Es erfreut, daß, wie man heute weiß, die Brownsche Temperaturbewegung eine fraktale Dimension  $n > 1$  hat<sup>[105]</sup>. Ein sich bewegendes Teilchen bietet also im Zeitmittel für Wechselwirkungen, z. B. chemische Reaktionen, etwas zwischen einer Linie und einer Oberfläche an, und zwar auch, wenn es keinerlei Ausdehnung hat.

Für eine Vielzahl von Wachstumsprozessen, auch in chemischen Systemen, wurden fraktale Prinzipien erkannt – nur der Kristall mit seiner genau definierten Ordnung scheint sich ihnen zu entziehen. Das mag für den Idealkristall einer gegebenen Struktur tatsächlich so sein, aber die Zahl der günstigen Anordnungen mit kleiner Translationsperiode ist im dreidimensionalen Raum nicht allzu groß. So ergeben sich bei der Betrachtung geeigneter Kristallstrukturen unterschiedlicher Komplexität Hinweise auf fraktale Bauprinzipien. Das heißt, eine günstige geometrische Anordnung dient als Vorlage für Strukturen aus Atomen, Clustern oder Molekülen oder aus Aggregaten von Clustern oder Molekülen, und sie wird so mit unterschiedlichen Skalierungen in ähnlicher Form immer wieder auftreten.

Eine einzelne „ordentliche“ Kristallstruktur entzieht sich (noch?), wie gesagt, dem fraktalen Aufbauprinzip. Bei Quasikristallen hingegen tritt es in Form des Goldenen Schnittes<sup>[60–62]</sup> als Wachstumsfaktor  $(\sqrt{5} + 1)/2$  auf; mit diesem lassen sich geordnete Strukturen, die die Translationssymmetrie-Bedingung nicht erfüllen, aufbauen. Modelle für Quasikristalle, z. B.  $\text{MnAl}_4$ , sollen hier kurz beleuchtet werden. Die Literatur hierzu ist mittlerweile umfangreich, und auch in dieser Ausgabe findet man einen Beitrag zu diesem Thema<sup>[\*]</sup>. In Quasikristallen wird ein kompliziertes Aufbau-

muster mit weitreichender Ordnung durchgehalten. Alle bisher bekannten Quasikristalle gehören zur Klasse der intermetallischen Phasen. Auch in diesen Verbindungen können also sehr wirksam gerichtete Kräfte mit großer Reichweite auftreten. Genaue Bestimmungen der Atompositionen sind allerdings immer noch in Bearbeitung. Auch das gibt Hinweise auf den fraktalen Charakter dieser Strukturen, weil Selbstähnlichkeit eben nicht genau reproduziert.

In Abbildung 8f ist das Anwachsen der Kantenlänge von Pseudoelementarzellen (Penrose-Zellen, vgl. unten) nach dem Goldenen Schnitt angedeutet, in Abbildung 8d ist ein radiales Wachstum nach dem Goldenen Schnitt für eine Punkteverteilung mit zehnzähliger Symmetrie dargestellt: Mit steigendem Abstand vom Zentrum werden die Lücken zwangsläufig immer größer. Diese Lücken müssen natürlich

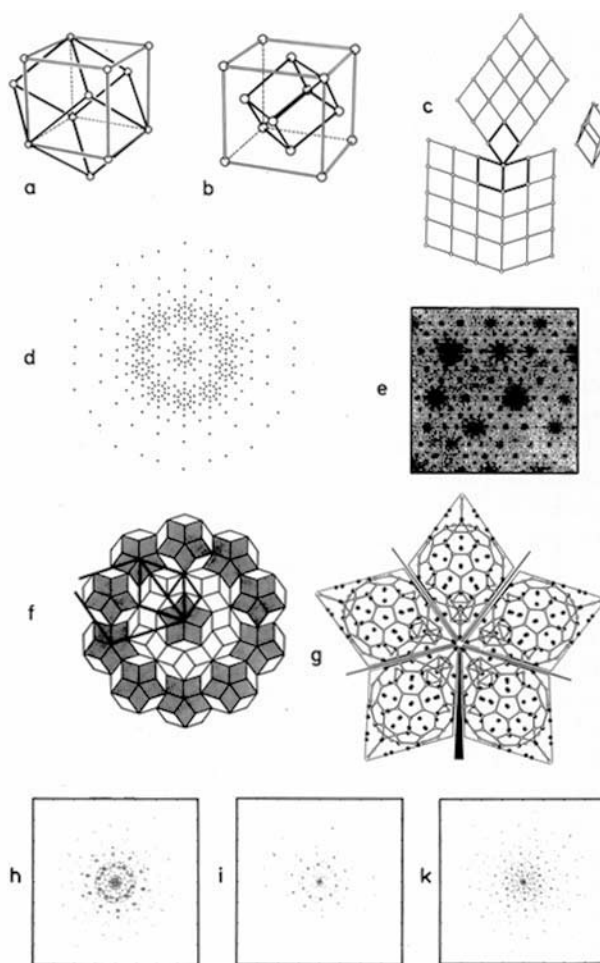


Abb 8. Zusammenhang zwischen quasikristallinen Anordnungen und kubisch flächenzentrierten Strukturen: a) und b) primitive rhomboedrische Elementarzellen (vollschwarze Striche) für das kubisch innenzentrierte (bcc) bzw. das kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitter (Rhomboederwinkel  $\alpha_{\text{hcc}}^{\text{bcc}} = 70.46^\circ$ ,  $\alpha_{\text{fcc}}^{\text{bcc}} = 60^\circ$ ). c) Formale Verzwilligung von Blöcken aus primitiven fcc-Zellen zum Keim eines Penrose-Musters (gezeigt sind die drei zentralen Elementarzellen). d)  $C_{10}$ -symmetrische Modellstruktur mit dem Goldenen Schnitt  $(\sqrt{5} + 1)/2$  als radialem Wachstumsfaktor, e) zugehöriges Beugungsbild. f) Ausschnitt aus einem Penrose-Muster mit zwei Sorten von „Elementarzellen“. Die halbfett gezeichneten Linien kennzeichnen Penrose-Zellen mit radialer Vergrößerung nach dem Goldenen Schnitt. g) Kleinerer Ausschnitt aus dem Penrose-Muster (f) mit Füllung (Dekoration) der Elementarzellen durch die  $\text{LiMgAl}_2$ -Struktur. Der Winkelfehler zwischen der primitiven fcc- und der großen Penrose-Zelle ist hervorgehoben. h)–k) Beugungsbilder dekorierte Penrose-Zellen wie (g) aus 5, 20 bzw. 55 Zellen (h) innerer schraffierter Teil von (f); i) innerer schraffierter und nächster heller Ring von (f); j) alle schraffierten Zellen von (f)]. Obwohl das Strukturmodell nicht optimiert wurde, deuten sich zunehmend quasikristalline Züge in den Beugungsbildern an.

[\*] S. Andersson, S. Lidin, M. Jacob, O. Terasaki, *Angew. Chem.* 103 (1991) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991), Nr. 7.



in einer realen Struktur gefüllt werden. In einer einfachen Näherung für das Füllen der Lücken beginnt man an weiter außen liegenden Punkten wieder mit derselben radialen Konstruktion. Das Beugungsbild einer solchen Verteilung von nur 550 Punkten (Abb. 8e) ist demjenigen, das man für Projektionen entlang der fünfzähligen Achsen von Quasikristallen erhält, bereits erstaunlich ähnlich. Die Größe der Lücken steigt also mit zunehmendem Abstand vom Zentrum, ihre Formen unterscheiden sich aber praktisch nicht (Abb. 8d). Das heißt, unterschiedlich große Lücken müssen mit Objekten von zumindest ähnlicher Geometrie, die sich jedoch in der Atomzahl unterscheiden, gefüllt werden. Gerade diese Selbstähnlichkeit, die Ähnlichkeit von unterschiedlich großen Teilen eines Objektes, ist synonym mit dem Fraktalbegriff.

*Pauling* hat versucht, die Struktur von quasikristallinem  $\text{MnAl}_4$  durch Verzwilligung der translationssymmetrischen Struktur von  $\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$  (siehe Abb. 9f) zu erklären<sup>[106]</sup>. Sein umstrittenes Modell kommt den experimentellen Befunden nahe, kann allerdings eine exakte Beschreibung von Quasikristallen nicht liefern<sup>[107]</sup>. Immerhin aber wird durch *Paulings* Beschreibung die Verwandtschaft zwischen größeren Clustern in bereits bekannten translationssymmetrischen Strukturen und denen in Quasikristallen einmal mehr deutlich.

Es könnten aber auch andere Strukturen als die von  $\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$  als Vorlagen in Frage kommen, um Modelle für die Anordnungen in Quasikristallen zu entwerfen. Es gibt z. B. eine interessante Beziehung zwischen der kubisch dichtesten Packung und den Pseudoelementarzellen von Quasikristallen. *A. L. Mackay* definiert diese als dreidimensionale Analoga der zweidimensionalen Penrose-Muster, die aus zwei Typen von Rauten bestehen<sup>[109]</sup>. Es scheint heute klar zu sein, daß Quasikristalle etwas Ähnliches wie Elementarzellen haben – nämlich zwei verschiedene Pseudozellen (siehe Abb. 8f), die beide Rhomboeder, allerdings mit unterschiedlichem Öffnungswinkel, sind<sup>[111]</sup>. Ihre dichtgepackten Anordnungen werden Penrose-Muster<sup>[108, 109]</sup> genannt. Die größere der Pseudozellen hat einen Öffnungswinkel  $\alpha$  im Rhomboeder von  $63.43^\circ$ . Sie ist damit der primitiven Elementarzelle ( $\alpha = 60^\circ$ ) für das kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitter (Abb. 8b)<sup>[110]</sup> eng verwandt! (Das entsprechende Rhomboeder für das kubisch innenzentrierte Gitter (Abb. 8a) hat  $\alpha = 70.46^\circ$ .) Verzerst man eine fcc-Struktur auf einen Rhomboederwinkel von  $63.43^\circ$  und schließt eine Drillingsoperation, wie in Abbildung 8c gezeigt, an, so entsteht die zweite Pseudozelle automatisch in den verbleibenden Lücken. Kubisch flächenzentrierte Strukturen können also als den Quasikristallen ganz nahe Verwandte angesehen werden.

Über den grundsätzlichen Aufbau der Quasikristallstrukturen aus Penrose-Mustern besteht heute wenig Zweifel. Über die Dekoration der Pseudozellen (Abb. 8g) – über ihren strukturellen Inhalt also – aber ist immer noch, wie bereits erwähnt, wenig bekannt. Wenn man, auf *Paulings* Spuren, andere Dekorationen der Pseudozellen als die von  $\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$  hergeleitete sucht, dann sollte man schon bekannte Aluminide und Mn-Verbindungen in Betracht ziehen, z. B. solche, die die fcc- oder eine damit strukturell verwandte Anordnung zeigen. Mangan und Aluminium sind offenbar die entscheidenden Komponenten in den bisher bekannten quasikristallinen Verbindungen (Tabelle 3). Beide haben eine deutliche Tendenz zu gerichteten chemischen Bindungen (vgl. Abschnitte 2.1 und 2.2).

Tabelle 3. Zusammensetzung einiger quasikristalliner Verbindungen (Anteil der Komponente mit der niedrigsten Konzentration auf eins normiert). Eine der wenigen bisher bekannten quarternären quasikristallinen Verbindungen ist  $(\text{Mn}_{0.72}\text{Fe}_{0.28})\text{Al}_{85}\text{Si}_{14}$  [117].

binär	Lit.	ternär	Lit.	ternär	Lit.
$\text{PdAl}_3$	[112]	$\text{Li}_3\text{CuAl}_6$	[118]	$\text{FeCu}_{1.33}\text{Al}_{4.33}$	[123]
$\text{OsAl}_{3.25}$	[112]	$\text{Mn}_{3.45}\text{Al}_{12.90}\text{Si}$	[114]	$\text{OsCu}_{1.33}\text{Al}_{4.33}$	[123]
$\text{RhAl}_{3.25}$	[112]	$\text{Mn}_{4.20}\text{Al}_{14.80}\text{Si}$	[116]	$\text{CoCu}_{1.33}\text{Al}_{4.33}$	[124]
$\text{FeAl}_{3.25}$	[112]	$\text{Cr}_{1.14}\text{MnAl}_{14.14}$	[117]	$\text{NiCo}_{1.33}\text{Al}_{4.33}$	[125]
$\text{CoAl}_{3.25}$	[112]	$\text{Mn}_{3.50}\text{Al}_{12.17}\text{Si}$	[113]	$\text{MnPd}_2\text{Al}_7$	[126]
$\text{MnAl}_{3.55}$	[113]	$\text{Mn}_{4.20}\text{Al}_{14.80}\text{Si}$	[113]	$\text{RePd}_2\text{Al}_7$	[126]
$\text{MnAl}_{4.00}$	[114]	$\text{Mn}_{2.75}\text{Al}_{14.11}\text{Si}$	[115]	$\text{Mg}(\text{Al},\text{Zn})_{1.53}$	[127]
$\text{MnAl}_{5.49}$	[115]	$\text{Mg}_4\text{CuAl}_6$	[119]		
$\text{MnAl}_{6.00}$	[114]	$\text{Ni}_{2.33}\text{Al}_{13.33}\text{Si}$	[120]		
$\text{MnAl}_{6.14}$	[116]	$\text{V}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Si}$	[121]		
$\text{CrAl}_{6.14}$	[117]	$\text{Cr}_{2.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}$	[122]		

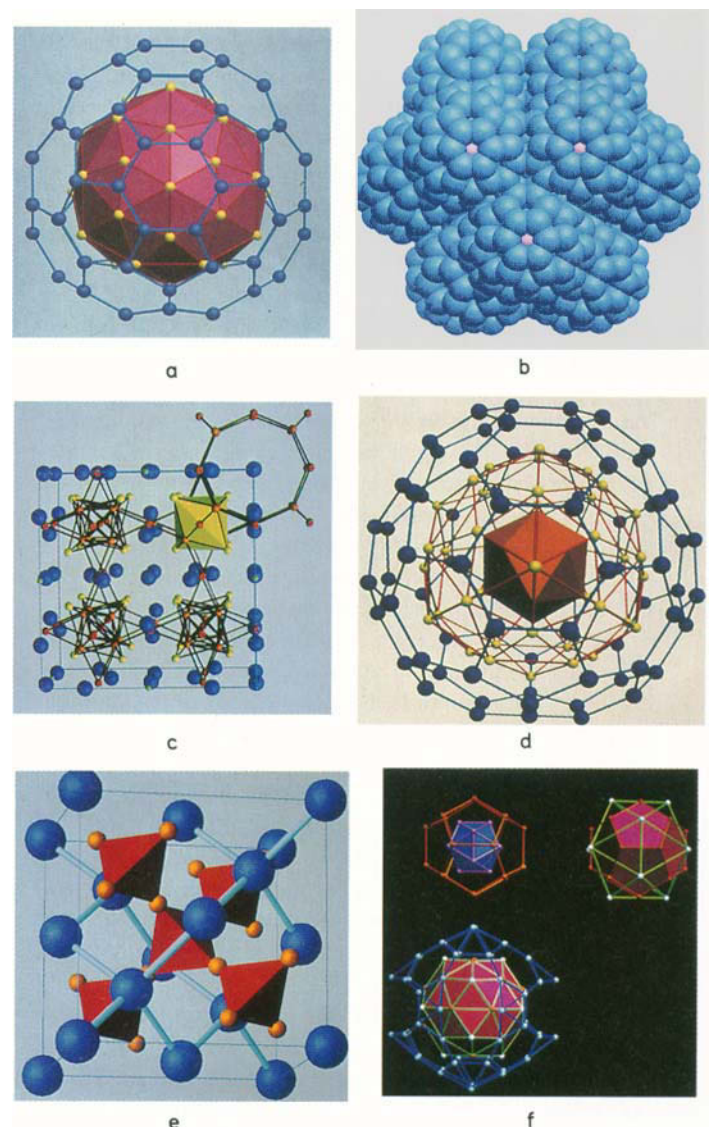


Abb. 9. Strukturen von intermetallischen Phasen:  $\text{LiMgAl}_2$ : a)  $\text{Al}_{76}$ -Polyeder (blau) mit dualen Innenpolyedern  $(\text{Li},\text{Mg})_{40}$  (rot); b) Kalottendarstellung von 13  $\text{Al}_{76}$ -Polyedern (Zentrum + 12 äußere Polyeder); c) Struktur von  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$  mit Tetraederstern (gelb) und Th-Atomen (blau); d) Gerüste der Kationen in  $\text{Bi}_{22}\text{Sr}_{36}\text{Al}_{48}\text{O}_{141}$  [182] (Al – blau, Sr – gelb, Bi – zentrales Polyeder; vgl. mit Abb. 9a!) (siehe Abschnitt 6.3); e) Struktur der kubischen Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$  (Mg – blau,  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder – rot); f) Teilstrukturen aus  $\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$  [195], das von *Pauling* als Modell für Kristallisationszentren in Quasikristallen vorgeschlagen wurde.



„LiMgAl<sub>2</sub>“ ist ein neues Aluminid mit komplizierter rhomboedrischer Struktur<sup>[55]</sup> und fast fcc-Metrik ( $\alpha_{rh} = 59.7^\circ$ ). Seine Struktur ist aus Al<sub>76</sub>-Polyedern aufgebaut, die von (Li,Mg)<sub>40</sub>-Einheiten zentriert sind (Abb. 9a). Deren Inneres wiederum ist von (Li,Mg)<sub>7-9</sub>Al<sub>3</sub>-Polyedern gefüllt. Die Al<sub>76</sub>-Polyeder bilden eine fcc-artige Anordnung, die aber nicht kubisch ist, weil die Polyeder nur 3m-Symmetrie zeigen (Abb. 9b). Es sind Vierzigflächner mit 12 Fünf- und 28 Sechsringen<sup>[\*]</sup>. Die Fünfringe sind in etwa in die Ecken eines Ikosaeders gerichtet. Fünffähigkeit gilt jedoch nur in der direkten Umgebung dieser Ringe. Ein Symmetriezentrum fehlt ebenfalls (Ikosaedersymmetrie:  $\bar{5}3m$ ; Symmetrie des Al<sub>76</sub>-Polyeders: näherungsweise  $\bar{4}3m$  und real  $3m$ ). Bei einer Projektion der rhomboedrischen Elementarzelle längs einer ihrer Achsen (z. B. längs [100]), erkennt man deutlich Strukturelemente mit fünffähiger Symmetrie.

Die Bildung einer fünffachen Verzwilligung in dieser Projektion ist nun ganz einfach nach dem Prinzip der Penrose-Muster möglich (Abb. 8f). Das Resultat ist eine Struktur mit zweidimensional quasikristallinem Aufbau. Auch solche Strukturen kennt man, sie werden als pentagonale oder dekagonale Phasen bezeichnet<sup>[113]</sup>. Eine Verzwilligung zu einem ikosaedrischen Quasikristall muß entsprechend in allen sechs Ebenen senkrecht zu den sechs fünffähigen Achsen erfolgen<sup>[\*\*]</sup>.

In Abbildung 8h–k sind die berechneten Beugungsbilder in Richtung der fünffähigen Achse für verschieden große Ausschnitte aus dem Penrose-Muster von Abbildung 8f dargestellt. Die Ausschnitte enthalten 5(h), 20(i) und 55 LiMgAl<sub>2</sub>-Elementarzellen(k). Man erkennt die schnell zunehmende Schärfe in den Beugungsmustern. Das Beispiel soll nicht belegen, daß LiMgAl<sub>2</sub> genau mit der nachgewiesenen Anordnung auch eine quasikristalline Struktur bilden könnte. Es soll aber die enge Verwandtschaft von klassischen fcc-Anordnungen und quasikristallinem Aufbau demonstrieren.

Wer weiß schon, wie viele „schlechte Kristalle“, die bei der Strukturbestimmung verworfen wurden, quasikristalline Züge hatten. Man darf gespannt sein, wie groß die ständig wachsende Zahl solcher Verbindungen noch werden wird. Wer sucht, der findet.

### 4.3. Strukturen, Lücken und Fraktale

Die atomistische und molekulare Betrachtung chemischer Spezies war enorm erfolgreich: Man denke neben dem Periodensystem der Elemente nur an den Formalismus der Grenzorbitale in Fragmenten, Molekülen und Clustern<sup>[129]</sup>, an Reaktionsmechanismen mit funktionellen Gruppen in der Organischen Chemie<sup>[130]</sup> oder an die Betrachtung aktiver Zentren in Enzymen. In der Chemie gibt es heute viele inkrementelle Klassifizierungen, die wichtige Aussagen ermöglichen, ohne daß das interessierende Arrangement jeweils als Ganzes betrachtet werden müßte.

Jede Körnung eines vorher uniformen Mediums zieht automatisch nach sich, daß zwischen den Körnern/Zentren etwas anderes, weniger Stabiles entsteht: die Zwischenräume/Lücken. Jede Struktur enthält a priori Lücken, sonst wäre sie nicht strukturiert. Das heißt aber zugleich, daß jede Struktur zu einer neuen Variante aufgefüllt werden kann, indem man ihre Lücken, z. B. der Größe nach besetzt. Der Begriff Homöotypie steht für Strukturbeziehungen, bei denen die strenge geometrische Übereinstimmung der Isotypie nicht eingehalten wird<sup>[\*]</sup>. K. Schubert gibt in seinem Buch einige Beispiele für Homöotypiebeziehungen, unter anderem auch die Ersetzungs- und die Einlagerungsstrukturen<sup>[23]</sup>. Bei der Beschreibung von Ersetzungsstrukturen geht er von dichtesten Packungen (fcc, hcp etc.) aus. Jeweils zwei oder drei benachbarte Atome werden durch ein größeres Atom ersetzt, so daß Zweifach- bzw. Dreifachereretzungsstrukturen entstehen. Er bezeichnet die MgCu<sub>2</sub>-Struktur als Zweifachereretzungsvariante der fcc-Anordnung. Ersetzt man nämlich Mg in geeigneter Weise durch zwei kleinere Atome, so erhält man die fcc-Struktur. Entsprechend kann man CaZn<sub>5</sub> als Dreifachereretzungsstruktur einer hexagonal dichtesten Anordnung verstehen<sup>[23]</sup>. Bereits in den Anfängen der Strukturchemie hat man diese Zusammenhänge erkannt und auch für intermetallische Phasen gefunden.

Eine ganze Sequenz von Auffüllungsstrukturen beginnt beispielsweise mit der Diamantstruktur und endet bei Al<sub>10</sub> mit 176 Atomen in der Elementarzelle: M<sub>8</sub>(C, cF8) → M<sub>8</sub>N<sub>8</sub>(NaTi, cF16) → M<sub>8</sub>N<sub>16</sub>(MgCu<sub>2</sub>, cF24) → M<sub>16</sub>N<sub>16</sub>(PtCu, cF32) → M<sub>8</sub>N<sub>16</sub>O<sub>32</sub>(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cF56) → M<sub>16</sub>N<sub>160</sub>(Al<sub>10</sub>, cF176) (siehe Abb. 16b)<sup>[63, 128]</sup>. Auf mögliche Zusammenhänge zwischen aufgefüllten Strukturen intermetallischer Phasen und den Strukturen von Ionenverbindungen wird in Abschnitt 6.3 noch eingegangen werden. Das Auffüllen von Lücken kann im Prinzip unbegrenzt fortgesetzt werden, da auch die jeweils aufgefüllte Struktur wiederum Lücken aufweist.

Eine andere Serie von Auffüllungen beginnt mit der Cu-Struktur, in der die Cu-Atome kubisch flächenzentriert (fcc) angeordnet sind (siehe Abb. 10d). Durch Auffüllen der Tetraederlücken entsteht die Fluoritstruktur. Der Ersatz der Kationen durch [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen und der Anionen durch K<sup>+</sup>-Ionen führt von der Fluorit- zur K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Struktur, in der immer noch die Oktaederlücken der ursprünglichen kubisch dichtesten Packung unbesetzt sind. In Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> sind auch sie dann besetzt (NaNa<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub><sup>[25]</sup>). Solche strukturellen Zusammenhänge kennt man in vielfältiger Form, auch wenn wir heute noch weit davon entfernt sind, daraus eine umfassende Klassifizierung ableiten zu können.

Erhebliche Probleme wirft schon der Versuch auf, überhaupt Lücken in Strukturen zu lokalisieren. Während die Suche für einfache, hochsymmetrische Strukturen sehr leicht ist, kann sie für kompliziertere Strukturen oft nur durch mühsames Bauen von Modellen durchgeführt werden. Es gibt allerdings ein wohlbekanntes Verfahren, das den notwendigen mathematischen Formalismus bietet und sehr hilfreich beim Aufspüren von Lücken sein kann. Es ist das Ver-

[\*] Solche Polyeder findet man üblicherweise nicht mehr in der einschlägigen Literatur, weil sie mit dreifach kondensierten Sechsringen planare Stellen aufweisen müßten. Die hier vorliegenden Sechsringe sind jedoch nicht regulär und nicht eben.

[\*\*] Man kann zeigen, daß solche Strukturen in einem sechsdimensionalen Raum translationssymmetrisch sind.

[\*] Isotyp oder isostrukturell sind Verbindungen, die im selben Strukturtyp kristallisieren, z. B. CaAl<sub>2</sub> und MgCu<sub>2</sub>. Enthält der Strukturtyp Positionen mit freien Parametern, so ist es eine häufig kontroverse Frage, wie groß die Unterschiede der freien Parameter für eine Klassifizierung zweier Verbindungen als isotyp sein dürfen. Man spricht in diesen Fällen besser von isopunktuellen Strukturen [24]; dieser Ausdruck steht für die Besetzung gleicher Wyckhoff-Positionen in einer Raumgruppe [131].

fahren der Teilung des Raumes in polyedrische Bereiche, die unter den Bezeichnungen Voronoi-Polyeder<sup>[132]</sup> oder Dirichlet-Domänen<sup>[133]</sup> bekannt sind (Abb. 10a–c). Man errichtet ausgehend von einem Bezugatom auf allen interatomaren Vektoren Ebenen und beginnt dabei mit den kürzesten Abständen. Diese Ebenen bilden ein konvexes Polyeder um den Aufpunkt, wobei die Polyederflächen mit steigendem Abstand der Nachbaratome schnell kleiner werden. So genügt meist ein Abstandsbereich  $\leq 6\text{--}7\text{ \AA}$ , um alle zu einem Polyeder gehörenden Flächen in einer chemischen Struktur zu ermitteln. Die weiter entfernten Nachbarn des Aufpunkts erzeugen Ebenen, die dessen (erstes) Polyeder nicht mehr schneiden. Dieses Verfahren wurde von *F. L. Carter* zur Ermittlung effektiver Koordinationszahlen vorgeschlagen<sup>[134]</sup>. Man erhält damit immer eine begrenzte Zahl von Nachbarn in der ersten Koordinationssphäre, deren Beitrag zur Koordinationszahl mit den zugehörigen Polyederflächen gewichtet werden kann. Jeder dieser Beiträge läßt sich in einen Raumwinkel umrechnen, der als Maß dafür verstanden werden kann, wie groß der Platz ist, der einem Nachbarn in der Gesamtkoordination eines Atoms zusteht.

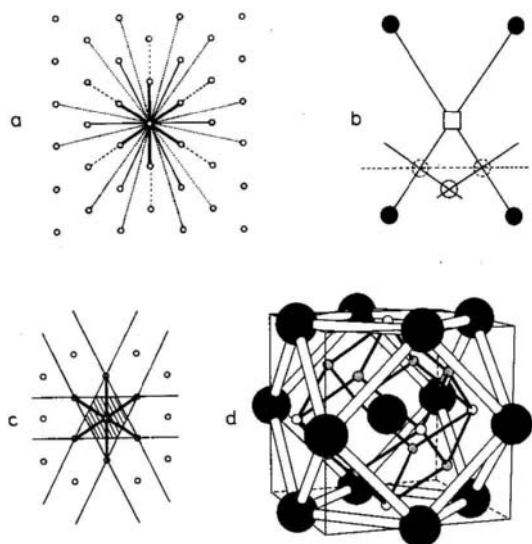


Abb. 10. Zur Lokalisierung von Lücken in Strukturen durch die Konstruktion von Voronoi-Polyedern: a) Modellstruktur mit unterschiedlichen Koordinationssphären (dicke, dünne, gestrichelte und gepunktete Linien) um ein Zentralatom. b) Konstruktion von Polyederflächen senkrecht zu Atomverbindungs-linien. c) Zweidimensionales Pendant zum Voronoi-Polyeder. Der schraffierte Bereich bezeichnet das Innere des Polyeders; seine Ecken legen die erste Koordination durch Lücken fest. d) Kubisch flächenzentrierte Anordnung (große schwarze Kreise) und zugehörige Lücken (kleine Kreise: Tetraederlücken – gepunktet, Oktaederlücken – offen). Das Voronoi-Polyeder der Lücken ist ein Rhombendodekaeder (dünne schwarze Linien).

Diese Betrachtung ist eine rein geometrische und muß für andere als geometrische Fragen mit physikalischen Inhalten, z. B. mit Wechselwirkungsfunktionen, kombiniert werden. Ob sie anderen Ansätzen zur Berechnung effektiver Koordinationszahlen überlegen ist, wurde bisher nur ansatzweise untersucht. (Auch die Analyse von Strukturen unter der Annahme eines schalenartigen Aufbaus, ausgehend von einem oder mehreren Zentren, ist nicht sonderlich vertieft behandelt worden. Diese Betrachtungsweise ist erst mit Entdeckung der Quasikristalle wieder in die Diskussion gekommen, vgl. Abschnitt 4.2.) *D. M. P. Mingos* hat die Analyse von Raumwinkelbereichen auf die der Ligandenverteilung in

mehrkernigen Übergangsmetallclustern ausgeweitet<sup>[6]</sup>. Die Konstruktion von Voronoi-Polyedern ermöglicht es nicht nur, die erste, sondern sukzessive alle Koordinationsphären um ein Atom zu ermitteln. Dabei wird man noch vieles über duale Beziehungen in Strukturen lernen<sup>[\*]</sup>.

Die Ermittlung von Lücken ist in der Konstruktionsvorschrift für die Voronoi-Polyeder bereits enthalten<sup>[135]</sup>. Wegen der dualen Beziehung zwischen Voronoi-Polyeder und Koordinationspolyeder (vgl. Abb. 10) sind die Ecken des Voronoi-Polyeders immer die Lücken in einer Struktur. Dabei kann sogar unterschiedlichen Verbindungen mit gleichem Strukturtyp Rechnung getragen werden, weil in die Teilungen der Abstände vorgegebene Radien eingehen<sup>[\*\*]</sup>.

Die Berechnung der Lücken z. B. für eine kubisch flächenzentrierte Anordnung kann im „Gedankenexperiment“ durchgeführt werden. Das Koordinationspolyeder ist ein Kubooktaeder aus den zwölf nächsten Nachbarn. Das duale Voronoi-Polyeder ist ein Rhombendodekaeder. Dieses hat nahe an allen Flächenmitten des Koordinationspolyeders seine Ecken, also gerade in allen Oktaeder- und Tetraederlücken (Abb. 10d).

Natürlich müssen Atome beim Auffüllen einer Basisstruktur nicht immer die größten Lücken besetzen. Kovalente Bindungen lassen dichtest gepackte Strukturen ungünstig werden; die Diamantstruktur ist nur eines von vielen Beispielen dafür. Auch in der  $\beta$ -Cristobalitstruktur füllen die O-Atome mit zweifacher Koordination durch Silicium nicht die größten Lücken. Aber die von ihnen besetzten Lücken sind in der Konstruktion der Voronoi-Polyeder ebenfalls enthalten. Sie fallen gerade mit den Mitten der Polyederflächen zusammen. Es hat den Anschein, als könnten die Elektronenverteilungen in Halbleitern (z. B. in  $\alpha$ -Si mit Diamantstruktur) mit denen der Anionenstrukturen von eher kovalent gebundenen Oxiden und die in Metallen mit denen von typisch ionischen Oxiden oder Salzen in Verbindung gebracht werden.

In jedem Fall ist das Aufspüren von Lücken und die Analyse ihrer strukturellen Bedeutung ein wichtiger Beitrag für die Entwicklung einer umfassenden generellen Strukturchemie.

#### 4.4. Gibt es bevorzugte Aufenthaltsräume für Elektronen?

Sind denn nun in Anordnungen von Atomen diejenigen Plätze frei, die von allen Atomen relativ weit entfernt sind? Sicherlich nicht generell! Auffällige „Leerräume“ findet man z. B. in Strukturen, die Atome mit freien Elektronenpaaren enthalten. Hier weiß man schon lange, daß die freien Elektronenpaare in gemeinsame Bereiche gedrängt werden, ohne jedoch attraktive Wechselwirkungen einzugehen. Es entstehen innere Kavernen oder innere Oberflächen ähnlich wie bei Tensidgrenzflächen in Flüssigkeiten.

Gibt es auch in intermetallischen Verbindungen räumlich getrennte Bereiche schwacher und starker Wechselwirkun-

[\*] Dual sind zwei Körper zueinander, wenn man die Ecken des einen durch Flächen ersetzt und damit den anderen Körper erhält. Nach der Euler-Formel für die Kanten- ( $K_1$ ), Ecken- ( $E_1$ ) und Flächenzahl ( $F_1$ ) ergibt sich der Zusammenhang  $K_{1,2} + 2 = E_1 + F_1 = F_2 + E_2$  mit  $K_1 = K_2$ ,  $E_1 = F_2$  und  $F_1 = E_2$ . Duale Polyederpaare sind z. B. Würfel ( $K_w = 12$ ,  $E_w = 8$ ,  $F_w = 6$ )/Oktaeder ( $K_o = 12$ ,  $E_o = 6$ ,  $F_o = 8$ ) und Pentagondodekaeder ( $K_{pd} = 30$ ,  $E_{pd} = 20$ ,  $F_{pd} = 12$ )/Ikosaeder ( $K_i = 30$ ,  $E_i = 12$ ,  $F_i = 20$ ).

[\*\*] Das beste Teilungsverfahren ist von *F. Fischer* und *E. Koch* hergeleitet worden [136]. Es basiert auf der Potenzebenenkonstruktion und ist immer volumenfüllend, wenn genügend Nachbarn in die Konstruktion eingehen.

gen? In intermetallischen Phasen würde man nur ungern Elektronen lokalen Raumbereichen zuordnen, weil man weiß, daß die Valenzelektronen die stark abgeschirmten positiven Atomrümpfe nur wenig spüren und die Valenzorbitale von Metallatomen sehr diffus und ausgedehnt sind.

Diese Einschränkungen sollten jedoch kein Anlaß zu Mutlosigkeit sein! Man muß vielmehr fragen:

1) Spüren die Valenzelektronen die Atomrümpfe ausreichend stark? Antwort: Wahrscheinlich schon, denn diese gehören für die chemische Bindung zur verbotenen Zone. Die chemische Bindung muß zwischen den Rümpfen, außerhalb der Hard-Core-Radien  $R_0$ , im interstitiellen Bereich stattfinden.

2) Haben die Elektronen Raumprobleme? Antwort: Ja, denn sie müssen – stark vereinfacht – zunächst die Elektron-Elektron-Abstoßung so gut wie möglich vermeiden! Gerade hierfür sind die Lücken in intermetallischen Phasen wie auch in Valenzverbindungen geeignet. Die Theorie zum Auffinden optimaler Elektronenaufenthaltsräume beispielsweise mit der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) steckt noch in den Kinderschuhen<sup>[137]</sup>, aber es gibt vielversprechende erste Ergebnisse. Die ELF bietet eine Interpretation der Elektronendichte, mit der bevorzugte Aufenthaltsbereiche für die Valenzelektronen ermittelt und graphisch dargestellt werden können. So wird z. B. der Raumbedarf freier Elektronenpaare sehr schön deutlich. Für ausgewählte Moleküle konnten bereits interessante Befunde erarbeitet werden<sup>[138]</sup>.

## 5. Theorie der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen

Die Literatur zur Theorie der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen ist sehr umfangreich. Es gibt auch viele interessante methodische und angewandte neue Beiträge, z. B. die Linearkombination von Muffin-Tin-Orbitalen von O. K. Andersen et al.<sup>[184]</sup> und N. E. Christensen<sup>[185, 186]</sup>. In dieser Übersicht können und sollen deshalb nur einige der Beiträge, die sich besonders mit dem lokalen Bild der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen befassen, herausgestellt werden.

### 5.1. Pearsons Nachbarschaftsdiagramme

W. B. Pearson hat geometrische Spannungsparameter definiert, mit denen Verbindungen  $MN_x$ , die im selben Strukturtyp kristallisieren, untersucht werden können<sup>[24]</sup>. Die drei unterschiedlichen Wechselwirkungen M-M, M-N und N-N werden dabei im Hinblick auf die experimentellen Abstände  $d_M$ ,  $d_N$  und  $d_{MN}$  sowie die Erwartungswerte  $D_M = 2r_M$ ,  $D_N = 2r_N$  und  $D_{MN} = \frac{1}{2}(D_M + D_N)$  analysiert. Der Spannungsparameter  $(D_M - d_M)/D_N$  wird gegen das Verhältnis der Atomdurchmesser  $D_M/D_N = r_M/r_N$  ( $\cong$  Radienverhältnis) aufgetragen. Abbildung 11 enthält die Werte für eine große Zahl kubischer Laves-Phasen mit  $MgZn_2$ -Struktur. Die drei Geraden geben die Verläufe für die Fälle  $D_M - d_M = 0$ ,  $D_N - d_N = 0$  und  $D_{MN} - d_{MN} = 0$  an. Pearson unterscheidet drei Grenzfälle:

1) Die koordinationsbestimmte Situation, die dann vorliegt, wenn die experimentellen Werte nahe an einem Gera-

denschnittpunkt liegen. In diesem Fall werden für unterschiedliche Koordinationen (M-M, M-N, N-N) die Erwartungswerte erhalten.

2) Die „wahre“ geometrisch bestimmte Situation, bei der über einen großen Bereich von  $D_M/D_N$  die Werte zwischen mindestens zwei Geraden liegen (vgl. Abb. 11).

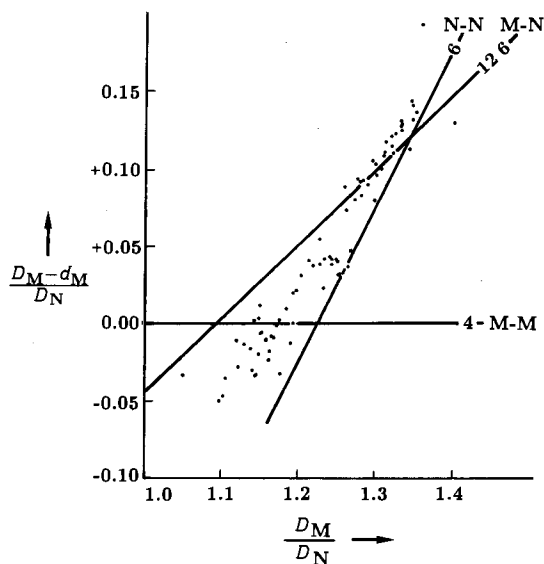


Abb. 11. Das Nächste-Nachbarn-Diagramm nach [24] für den  $MgZn_2$ -Strukturtyp. Die Geraden bestimmen die spannungsfreien Anordnungen für M-M-, M-N- und N-N-Wechselwirkungen (normiert auf die M-M-Wechselwirkung). Die günstigste Zahl nächster Nachbarn ist an den Geraden ebenfalls angegeben.

3) Die durch chemische Bindung bestimmte Situation. Dabei liegen die Werte ausschließlich entlang der Geraden, die die dominierende Wechselwirkung definiert. Pearson konnte an vielen Beispielen zeigen, daß man mit solchen Auftragungen strukturell wichtige Wechselwirkungen aufspüren kann. Neuere Arbeiten hierzu liegen von A. Simon<sup>[91]</sup> und W. B. Pearson vor<sup>[139]</sup>.

Für ein tiefergehendes Verständnis der zugehörigen chemischen Bindung reicht das Verfahren jedoch nicht. Eine Verknüpfung mit der einfachen Pseudopotentialtheorie von Heine und Weaire, in der nur die radikale (Abstands-)Wechselwirkung enthalten ist, scheint recht attraktiv (vgl. Abschnitt 5.5).

### 5.2. Schuberts Korrelationsmodell

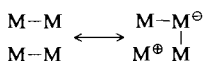
In der älteren Literatur findet man nur spärliche Hinweise auf mögliche Korrelationsstrukturen von Elektronen in intermetallischen Phasen<sup>[21, 187, 188]</sup>. In einer Reihe von Arbeiten hat K. Schubert später ein Modell untersucht, nach dem das gegenseitige Ausweichen von Elektronen zu Korrelationsstrukturen führt<sup>[23, 140, 141]</sup>. Letztere sollen keine statischen, sondern dynamische Strukturen sein, die allerdings – und das ist der wichtigste Punkt des Modells – kommensurabel zur Metrik der Elementarzelle in mindestens zwei Richtungen sein müssen. Nach Schuberts Modell sind Strukturen intermetallischer Phasen nur stabil, wenn sie diese Bedingung erfüllen. Er nimmt nahezu freie Elektronen an, folgert deshalb, daß ihre Korrelationsstrukturen einfache, mög-

lichst dichte Packungen sein müssen, und unterscheidet weiterhin zwischen Valenz- und Rumpfelektronenkorrelationen. Einfach ausgedrückt heißt das: Jede Struktur einer intermetallischen Phase hat zwei kommensurable Gitter, auf deren Gitterpunkten die Valenz- bzw. Rumpfelektronen untergebracht werden müssen. Zu den Rumpfelektronen werden in der Regel die d-Elektronen der äußeren d-Schale von Übergangsmetallen gezählt. Obwohl *Schubert* für eine große Zahl von Verbindungen Korrelationsstrukturen aufgestellt hat<sup>[142–144]</sup>, ist sein Modell kaum akzeptiert worden.

Ein Grund für berechtigte Zweifel ist sicherlich, daß er von quasifreien Elektronen ausgeht. Gerade die komplizierten intermetallischen Phasen zeigen aber ausgeprägte Clusterbildung und weitreichende Ordnung, so daß man von unterschiedlich stark gebundenen Elektronen ausgehen muß. Ob über gemittelte derartige Effekte mit den Korrelationsgittern allgemeine Tendenzen abgeleitet werden können, muß noch offen gelassen werden. Die Anwendung der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF (vgl. Abschnitt 4.4<sup>[138]</sup>) auf intermetallische Phasen wird ein weiterer Schritt sein zum Verständnis der chemischen Bindung in ihnen und unter Umständen auch zur Klärung der Frage nach Korrelationsstrukturen von Valenzelektronen in diesen Verbindungen.

### 5.3. Paulings Theorie der asynchronen Resonanz

*L. Pauling* hat zum Verständnis der chemischen Bindung in Metallen ein abgeändertes Valenzbindungsmodell entwickelt. Dabei werden Grenzstrukturen für die chemischen Bindungen in Isolatoren und Halbleiterverbindungen postuliert<sup>[20, 146, 147]</sup>. Da die Koordinationszahl in Metallen üblicherweise viel größer ist als die Zahl der zur Verfügung stehenden Elektronenpaare, wird jeder möglichen Bindungssituation eine Grenzstruktur (Resonanzstruktur) zugeordnet. Er bezeichnet diesen Ansatz als asynchrone Resonanz, bei der – anders als bei Isolatoren und Halbleitern (synchrone Resonanz) – auch Grenzstrukturen mit geladenen Atomen auftreten (Schema 1)<sup>[147]</sup>.



Schema 1. Beschreibung der chemischen Bindung in Metallen durch asynchrone Resonanz.

Voraussetzung ist, daß ungepaarte Elektronen vorhanden sind und keine größeren Ladungsdifferenzen in den Resonanzstrukturen als  $\pm 1$  auftreten. *Pauling* et al. haben eine Statistik entwickelt, um  $v$  die Zahl der Resonanz- oder Grenzstrukturen mit kovalenten Bindungen pro Atom zu ermitteln. Danach gibt es etwa so viele synchrone wie asynchrone Grenzstrukturen, und gerade die zusätzlichen asynchronen Valenzstrukturen sollen für die Stabilisierung metallischer Verbindungen wesentlich sein. Im einzelnen hängen die Werte von der Valenz  $v$  und der Zahl der Koordinations- oder Bindungspartner  $L$  der beteiligten Atome ab. Außerdem müssen Atome danach unterschieden werden, ob das Verhältnis von Valenzelektronen- $N$  zu Valenzorbitalzahl  $N_o \leq 1$  (hypoelektronisch) oder  $\geq 1$  (hyperelektronisch) ist [Gl. (1) und (2)]. Dabei ist  $v_{\text{hyper}}$  etwas größer als  $v_{\text{hypo}}$ .

$$v_{\text{hypo}} = \frac{v(L-v)^{\frac{L-v}{2}} L!}{L^{\frac{L}{2}} v! (L-v)!} \left( \frac{L-v}{L-v+1} + 1 + \frac{v}{v+1} \right) \quad (1)$$

$$v_{\text{hyper}} = \frac{\sqrt{2} L! v^{\frac{v-1}{2}} (L-v)^{\frac{L-v+1}{2}}}{L^{\frac{L}{2}} (v-\frac{1}{2})! (L-v+\frac{1}{2})!} \left( 1 + \frac{v(L-v+\frac{1}{2})}{(v+\frac{1}{2})(L-v)} \right) \quad (2)$$

Für die Zahl der Metallorbitale  $\omega$  pro Atom, also derjenigen Orbitale, die an der asynchronen Resonanz teilnehmen, erhält man die Gleichungen (3) bzw. (4), wobei  $-z \leq v \leq +z$  einen Bereich möglicher Valenzen festlegt und  $e$  durch Gleichung (5) gegeben ist.

$$\omega_{\text{hypo}} = \frac{4Lv - 4v^2 + 3L + 2}{6Lv - 6v^2 + 4L + 2} \quad (3)$$

$$\omega_{\text{hyper}} = \frac{1}{2} \left[ (e - \{e(e-1)\}^{\frac{1}{2}}) + 1 \right] \quad (4)$$

$$e = \frac{(z+1)(L-z-1)}{L-2z-1} \quad (5)$$

Die systematische Untersuchung von  $v$ - und  $L$ -Werten zeigt, daß die Resonanzstabilisierung bei Metallen immer dann am größten ist, wenn  $v = \frac{L}{2}$  gilt, d. h. wenn die Zahl der Resonanzstrukturen halb so groß ist wie die der Bindungspartner (Abb. 12). Dieses Ergebnis impliziert eine Aussage, die *Pauling* wegen seines Elektronenpaar-Ansatzes so nicht formuliert hat: Metalle neigen zu Halbbindungen<sup>[\*]</sup>.

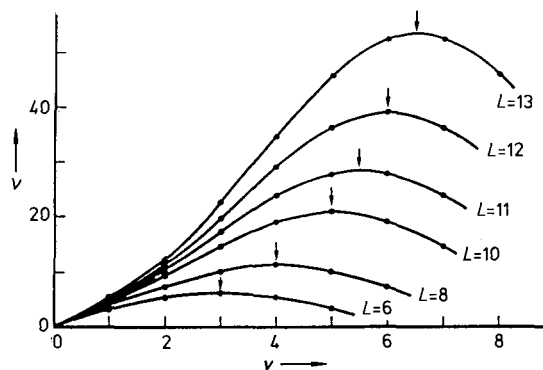


Abb. 12. Zahl  $v$  der Resonanzstrukturen in Abhängigkeit von der Liganden- und der Valenz  $v$  für intermetallische Phasen nach [145].

Bei Übergangsmetallen wie Wolfram erhält man tatsächlich eine Valenz, die etwas größer ist als sechs<sup>[\*\*]</sup>. Dieses ist die höchste bei Metallen erwartete Valenz<sup>[147]</sup>. Mit der Theorie der asynchronen Resonanz haben *Pauling* et al. einen korrigierten Satz von Einfachbindungsradien ermittelt<sup>[147]</sup>. Zugleich wurde die bekannte Beziehung zwischen dem Abstand  $d_n$ , dem Abstand für eine Einfachbindung  $d_1$

[\*] *Heine* und *Samson* [149] sowie *Bieber* und *Gautier* [150] haben folgende interessante Aussagen gemacht: Legierungen von Übergangsmetallen treten mit geordneten Strukturen auf, wenn Halbbesetzung der d-Bänder vorliegt. Bei fast leeren oder nahezu vollen d-Bändern dominiert die Clusterbildung. Diese Befunde haben deutliche Bezüge zu den klassischen chemischen Regeln für die Clusterbildung bei Boranen und die Netzbildung bei Vierelektronenspezies.

[\*\*] Die Zahl der Nachbarn in der Wolframstruktur ist  $8 + 6$  mit Abständen von  $\sqrt{3}/2a$  bzw.  $a$  ( $a$  = Gitterkonstante).

und der Bindungsordnung  $n$  unter Einschluß der Zahl der Resonanzstrukturen verbessert [Gl. (6)].

$$d_n = d_1 - 0.700 \lg \{ n [1 + 0.064(v - 1)] \} \quad (6)$$

Häufig formulierte Kritiken an dieser Pauling-Theorie sind, daß erstens eine Annahme über die Valenzen der Atome gemacht werden muß<sup>[11]</sup> und zweitens eine lineare Abhängigkeit zwischen der Zahl der Resonanzstrukturen und der Energie vorliegen soll. In einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Anwendungen Paulingscher Vorstellungen auf die Verbesserung von Strukturvorschlägen, auf Struktur-Stabilitäts-Vergleiche sowie für Voraussagen von Nichtstöchiometrie und zur Existenz von intermetallischen Verbindungen schreibt *F.L. Carter*: „...we have found as a user (and not the originator) that the advantages of *Pauling's* metallic radii scheme render it far superior to any other proposed approach..., not withstanding its limitations“<sup>[148]</sup>. Trotz grundsätzlicher Zustimmung möchte ich hinzufügen, daß es viele Fragen, z. B. zur lokalen chemischen Bindung in intermetallischen Verbindungen, gibt, für deren Beantwortung man heute vielversprechende quantenmechanische Ansätze hat (vgl. Abschnitt 5.4 und 5.5).

#### 5.4. Extended-Hückel-Untersuchungen

Ausgehend von seinen Arbeiten über Moleküle und Koordinationsverbindungen hat sich *R. Hoffmann* seit Anfang der achtziger Jahre auch mit der Untersuchung der chemischen Bindung in typischen Festkörperverbindungen und intermetallischen Phasen befaßt. Die EH-Methode wurde dazu von *M.-H. Whangbo*, *R. Hoffmann* und *T. Hughbanks* um Formalismen erweitert, die den Vergleich von Fragmenten mit einer Gesamtstruktur und die Sondierung der lokalen chemischen Bindungen (COOP-Verfahren<sup>[8]</sup>) im Kollektiv ermöglichen. In einer ganzen Reihe von Untersuchungen konnten die Gruppen um *R. Hoffmann* und *J. Burdett* entscheidende Einblicke in die chemische Bindung in intermetallischen Phasen gewinnen<sup>[9, 43]</sup>. Die von *Burdett*, *Lee* et al. ausgearbeitete Methode der Momente berücksichtigt in besonders eleganter Weise die unterschiedlichen Nachbarschaftswechselwirkungen<sup>[41–44]</sup>. Sie liefert auch vielversprechende und chemisch gut verständliche Analysen bei der Untersuchung von Netzen (siehe Abb. 13 c), gerade von solchen Teilstrukturen also, die wir heute in großer Zahl insbesondere durch die langjährigen Arbeiten von *W.B. Pearson*, *A.F. Wells*, *E. Hellner*, *M. O'Keeffe* und *B.G. Hyde* kennen<sup>[24, 25, 27, 28]</sup>.

Eine der häufigsten Strukturen intermetallischer Phasen ist der  $\text{BaAl}_4$ -Typ<sup>[169]</sup>, zu dem die  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur<sup>[170]</sup> ein ternäres Analogon ist. Mehr als 400 Verbindungen kristallisieren in diesem Strukturtyp. Es ist klar, daß diese Anordnung, ähnlich wie die  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -Struktur, in der Lage sein muß, sich an ganz unterschiedliche Valenzelektronenkonzentrationen (VEKs) zu adaptieren. Diese Überlegung führt auch zu Betrachtungen über eine ganze Reihe interessanter physikalischer Eigenschaften wie Valenzfluktuationen, Supraleitung mit schweren Fermionen und ungewöhnliche magnetische Eigenschaften<sup>[171]</sup>. Der  $\text{AB}_2\text{X}_2$ -Typ gehört, wie man in Abbildung 13a sieht, zur Kategorie der Gerüststrukturen nach *Pearson* (vgl. Abschnitt 1.1). In den  $\text{B}_2\text{X}_2$ -

Schichten, die beiderseits von den großen Atomen A koordiniert sind, bilden die Atome B ebene quadratische Netze, deren Quadrate so von Atomen X koordiniert sind, daß abwechselnd auf- und abwärts gerichtete quadratische Pyramiden vorliegen. Die interessantesten Strukturelemente sind aber X-X-Kontakte zwischen den Schichten, die durch Abstandsänderung flexibel auf VEK-Variationen reagieren können (Abb. 13 b)<sup>[167, 168]</sup>.

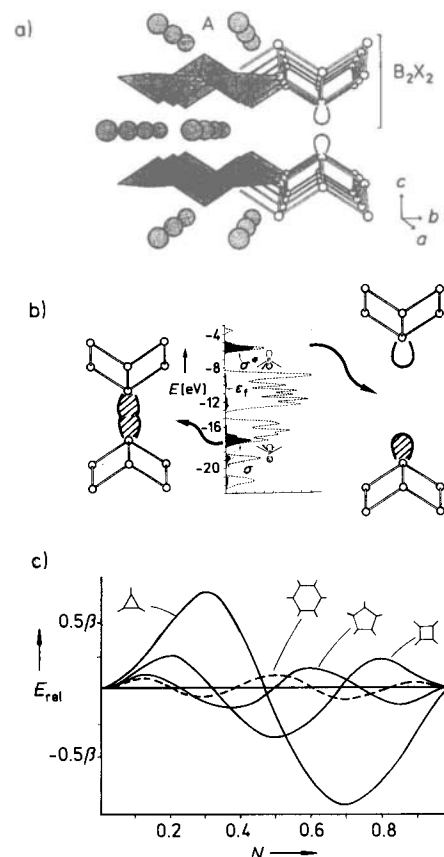


Abb. 13. EH-Untersuchungen nach [167]): a)  $\text{BaAl}_4$ - und  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Strukturtyp: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Die  $\text{B}_2\text{X}_2$ -Teilstruktur ist im linken Bereich in Polyederdarstellung (quadratische Pyramiden), im rechten als Gerüst dargestellt. Die X-X-Bindung ist durch Hybridorbitale angedeutet (rechts zwischen den Schichten). b) X-X-Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Auffüllung der Orbitale mit Elektronen: links – kleiner Abstand, bindende Wechselwirkung, nur das  $\sigma$ -Niveau ist populiert; Mitte – Zustandsdichte mit Anteilen an  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Niveaus nach [168]; rechts – großer Abstand, nicht-bindende Wechselwirkung,  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Niveau sind populiert (vgl. Text). c) Vergleich der relativen Energien für Drei-, Vier-, Fünf- und Sechsringnetze in Abhängigkeit von der Elektronenzahl  $N$ , berechnet mit der Methode der Momente (aus [13]).

In einer Reihe von Erdalkalimetall-Übergangsmetallphosphiden von *A. Mewis* findet man P-P-Abstände zwischen 2.25 und 3.43 Å<sup>[172]</sup>. Der gesamte Bereich zwischen einer normalen P-P-Einfachbindung (2.20 Å) und keinerlei P-P-Wechselwirkung wird hier von sieben Verbindungen  $\text{AB}_2\text{P}_2$  abgedeckt (A = Ca, Sr; B = Fe, Co, Ni, Cu). Das Ergebnis der EH-Untersuchungen bestätigt in erstaunlicher Klarheit, daß wiederum ein Bindungsmechanismus nach dem Zintl-Klemm-Konzept die Anpassung ermöglicht: Je nach Auffüllung der Orbitale mit Elektronen werden nur bindende, oder aber bindende und antibindende P-P-Kristallorbitale populiert<sup>[167]</sup>. Um die Wirkung der Übergangselemente B auf die P-P-Bindung zu erkennen, muß man noch etwas Bandstrukturterminologie verstehen. Die elektronenärmeren, mehr links

im Periodensystem stehenden B-Atome populieren nämlich die antibindenden P-P-Orbitale stärker als die elektronenreicheren wie Ni und Cu. Bei letzteren sind die d- und die  $\sigma^*(\text{P-P})$ -Orbitale wegen der höheren effektiven Kernladung energetisch sehr ähnlich<sup>[167]</sup>. Man kann es auch anders ausdrücken: Obwohl Mn und Fe elektronenärmer sind als Ni und Cu, übertragen sie mehr Elektronen auf die P-Atome, sind also stärker oxidiert.

W. Tremel und R. Hoffmann haben in einer schönen Arbeit die Elektronenstruktur von 4<sup>+</sup>-Netzen in kristallinen Feststoffen untersucht, bei denen in Abhängigkeit von der Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Atome und der Valenzelektronenzahl verzerrte und unverzerrte Netze auftreten<sup>[183]</sup>. Einige weitere Untersuchungen ebener und gewellter Netze liegen von J. Burdett vor<sup>[43]</sup>. Offenbar haben sich die quantenmechanischen Untersuchungen von Polyedern und Netzen als die wesentlichen Ansatzpunkte zur Analyse der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen herauskristallisiert. Dabei werden, wenn die Polyeder unendlich groß werden, Netze und Polyeder im Grenzfall identisch (vgl. auch Fußnote in Abschnitt 5.3).

## 5.5. Die Pseudopotentialtheorie

Eine bemerkenswerte Theorie zur chemischen Bindung in Metallen wurde vor gut zwanzig Jahren von V. Heine und D. Weaire publiziert<sup>[11]</sup>. Sie untersuchten Pseudopotentiale, ihre Erzeugung und Anwendung auf Metalle sowie Zusammenhänge zwischen ihrer Pseudopotentialtheorie und der Strukturbildung in Metallen und intermetallischen Phasen. Dazu spalten sie die Gesamtenergie  $U$  einer Kristallstruktur in mehrere Terme auf [Gl. (7)], von denen nur  $U_E$  und  $U_{BS}$ , die Coulomb- bzw. die „Bandstrukturenergie“, strukturabhängig sind (vgl. auch Abschnitt 6.1).  $U_0$  ist eine Funktion der beteiligten Atome und enthält keine strukturspezifischen Informationen.

$$U = U_0 + U_E + U_{BS} \quad (7)$$

Ausgangspunkt der Arbeiten von Heine et al. ist die Feststellung „the electronic band structure  $E(\mathbf{k})$  for very many solids is recognizably a greater or smaller distortion from that of free electrons“<sup>[11]</sup>. Das impliziert natürlich nicht, daß im wesentlichen freie Elektronen in den von ihnen erfolgreich untersuchten Verbindungen vorliegen. Über die Störung des freien Elektronengases kann unter Umständen die reale elektronische Struktur genauso gut oder schlecht wiedergegeben werden wie mit einer komplementären Theorie, nach der eine stark lokalisierte Elektronenstruktur delokalisiert wird (Abb. 14a).

Zunächst einige Begriffsbestimmungen: In Abbildung 14b ist die Abhängigkeit der Energie  $E(\mathbf{k})$  vom Wellenvektor  $\mathbf{k}$ <sup>[\*]</sup> für das freie Elektronengas (gepunktete Linie) und für die Störung durch das periodische Potential in einer Kristallstruktur (durchgezogene Linie) schematisch dargestellt. Die Funktion  $E = f(\mathbf{k})$  wird als elektronisches Band bezeichnet. Für das freie Elektronengas gilt eine parabolische Abhängigkeit  $E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}k^2$ .

Zwischen dem energetisch niedrigsten unbesetzten (LUMO im Molekül) und dem höchsten besetzten Niveau (HO-

MO im Molekül) liegt das Fermi-Niveau oder die Fermi-Energie  $E_F$ . Der zugehörige Wert  $k_F$  ist im reziproken  $\mathbf{k}$ -Raum der Radius einer Kugel, der sogenannten Fermi-Kugel. Dies gilt allerdings nur für das freie Elektronengas. In jeder realen Kristallstruktur treten viele Bänder auf, die sich, wenn sie unterschiedliche Symmetrie aufweisen, auch kreuzen können. In jedem metallischen Leiter ist das Fermi-Niveau keine ausgezeichnete Energie; es schneidet stets Bänder (Abb. 14c,  $E_F^M$ ), d. h. höchste besetzte und niedrigste unbesetzte elektronische Niveaus folgen ohne Energielücke aufeinander.

Der Schnitt von Fermi-Energie und einem elektronischen Band führt in einer Dimension zu einem Schnittpunkt, in zwei Dimensionen zu einer Schnittlinie und im dreidimensionalen  $\mathbf{k}$ -Raum zu einer Schnittfläche, die als Fermi-Fläche bezeichnet wird. Sie ist die Oberfläche des Fermi-Körpers, der die besetzten elektronischen Niveaus einschließt. Die Fermi-Fläche ist, wie bereits erwähnt, nur für ein freies Elektronengas kugelförmig (Abb. 14d). Ihre Form, die in Abhängigkeit von Struktur und atomaren Eigenschaften ganz unterschiedlich sein kann, ist für jedes Metall charakteristisch. Da die Fermi-Fläche die ungünstigsten, nämlich die energetisch höchsten der besetzten elektronischen Niveaus enthält, führt jede Verringerung der Fläche zu einem Energiegewinn. Das Einschalten eines periodischen Potentials, wie im Kristall vorhanden, entspricht der Bildung von Zonengrenzen im  $\mathbf{k}$ -Raum. Die elektronischen Bänder weisen an diesen Zonengrenzen Bandlücken auf, die gerade eine solche Verringerung der Fermi-Fläche zur Folge haben (Abb. 14d). Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, daß periodische Fermi-Flächen wie die von Gold periodischen Minimalflächen ähnlich sind (vgl. Abschnitt 6.1).

In Isolatoren und Halbleitern (Zintl-Phasen) liegt das Fermi-Niveau stets in einer mehr oder weniger großen Energielücke, die den gesamten  $\mathbf{k}$ -Raum kontinuierlich, in der Regel aber mit variierender Breite durchzieht (Abb. 14c,  $E_F^S$ ). Die kleinste Lücke zwischen höchstem besetzten und niedrigstem unbesetzten elektronischen Niveau ist die Bandlücke  $E_G$  (Abb. 14b). Sie heißt direkte Bandlücke für einen Übergang bei ein und demselben Punkt  $\mathbf{k}$  und indirekte Bandlücke für einen Übergang zwischen zwei verschiedenen Punkten  $\mathbf{k}$  (vgl. Abb. 14c). Entsprechend gibt es direkte und indirekte elektronische Übergänge. Das Fermi-Niveau liegt in der Mitte der Bandlücke, schneidet also kein Band. Das bedeutet, daß Isolatoren und Halbleiter keine Fermi-Fläche haben. Natürlich werden auch in diesen Substanzklassen die Bänder durch die periodische Struktur stabilisiert, wie man in Schnittflächen konstanter Energie  $E(\mathbf{k}) < E_F$  sehen kann. Diese Schnittflächen werden aber in der Regel immer kleiner, je ähnlicher  $E(\mathbf{k})$  der höchsten Energie des höchsten besetzten Bandes,  $E_m(\mathbf{k})$ , wird. Auch bei Isolatoren und Halbleitern tritt also eine Minimalisierung der Flächen  $E(\mathbf{k})$  für die energetisch ungünstigen Niveaus mit hoher Energie auf, ganz in dem Sinne, wie man es für die Metalle diskutiert. Tatsächlich hat die Tendenz, die Fermi-Fläche zu verkleinern, immer eine Tendenz zu Valenzverbindungen zur Folge<sup>[11]</sup>.

Im Ansatz von Heine et al. spielen mehrere Näherungen eine entscheidende Rolle. Zunächst wird der Einfluß der atomaren Rumpfbereiche durch Pseudopotentiale  $v(\mathbf{R})$  im Realraum (Abb. 14e) oder  $v(\mathbf{k})$  im reziproken Raum (Abb. 14f) beschrieben. Der Effekt der Pseudopotentialnäherung ist in Abbildung 14g gezeigt: Die zugehörigen Pseudoorbitale  $\Phi$

[\*]  $\mathbf{k}$  bezeichnet Vektoren im reziproken Raum und kann auch mit den reziproken Gittervektoren einer Kristallstruktur übereinstimmen.



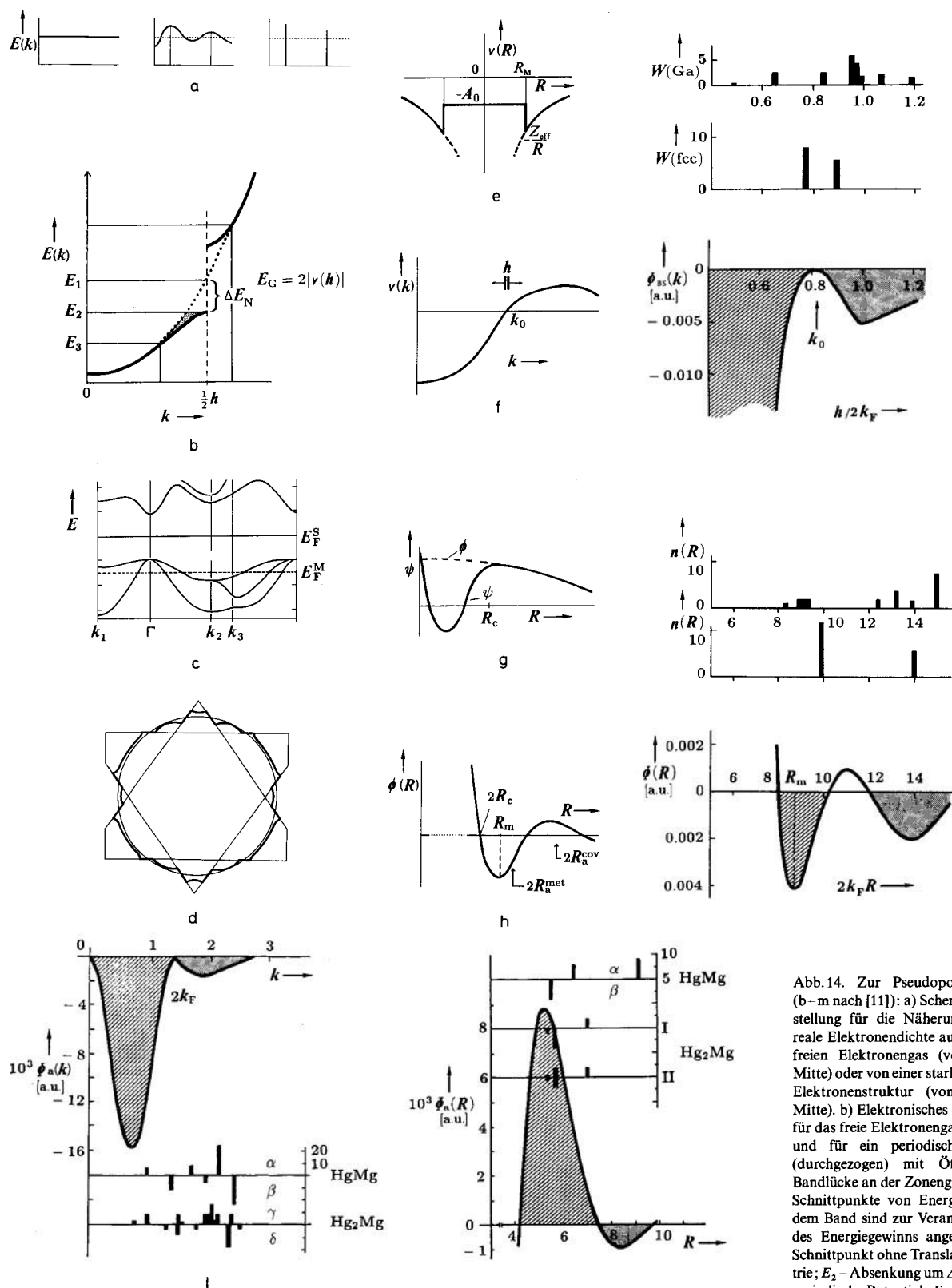


Abb. 14. Zur Pseudopotentialtheorie (b-m nach [11]): a) Schematische Darstellung für die Näherungen an eine reale Elektronendichte ausgehend vom freien Elektronengas (von links zur Mitte) oder von einer stark lokalisierten Elektronenstruktur (von rechts zur Mitte). b) Elektronisches Band  $E = \frac{1}{2}k^2$  für das freie Elektronengas (gepunktet) und für ein periodisches Potential (durchgezogen) mit Öffnung einer Bandlücke an der Zonengrenze  $\frac{1}{2}h$ . Drei Schnittpunkte von Energiewerten mit dem Band sind zur Veranschaulichung des Energiegewinns angegeben ( $E_1$  - Schnittpunkt ohne Translationssymmetrie;  $E_2$  - Absenkung um  $\Delta E_N$  durch das periodische Potential;  $E_3$  - Füllung des

Bandes ohne Energiegewinn). c) Teil der Bandstruktur eines Metalls (Aluminium); die horizontalen Linien markieren die Fermi-Energien  $E_F^S$  für ein Metall (gepunktet) und  $E_F^M$  für einen Halbleiter (durchgezogen). d) Schnitt der Fermi-Kugel (gepunktet) mit dem  $k$ -Raum. Im periodischen Potential entstehen an den Zonengrenzen (dünne Geraden) Deformationen der Fermi-Fläche unter Bildung von Bandlücken. Als Beispiel ist die experimentell bestimmte [110]-Projektion der Fermi-Fläche von Blei angegeben. e) Schematische Darstellung eines atomaren Pseudopotentials  $v$ . Außerhalb eines Grenzzadius (Modellradius  $R_M$ ) hat das Pseudopotential einen Verlauf nach dem Coulomb-Gesetz  $v(R) \sim Z_{eff}/R$ . f) Fourier-transformiertes Pseudopotential  $v(k)$ . Ausgezeichnet ist die Stelle  $v(k_0) = 0$ , die möglichst von den wichtigen Strukturfaktoren  $h$  einer energetisch günstigen Struktur gemieden wird. g) Schematischer radialer Verlauf eines Orbitals und eines Pseudopotentials (gestrichelt). h) Schematischer Verlauf einer Paarkorrelationsfunktion  $\Phi(R)$  und Vergleich der relativen Lagen der Atomradien  $R_a$  zum Hard-Core-Radius  $R_c$  für elektronegative Elemente mit kovalenten Halbleiterstrukturen und für Metalle (siehe auch Text). i) und k) Vergleich der Paarkorrelationsfunktion  $\Phi(k)$  (i) und  $\Phi(R)$  (k) für Gallium mit der Verteilung der Strukturfaktoren,  $W(k)$ , bzw. der Abstandshäufigkeit,  $n(R)$ , für die  $\alpha$ -Ga-Struktur (jeweils oberes Diagramm) und für die fcc-Anordnung (jeweils mittleres Diagramm). l) und m) Hg-Mg-Verbindungen: l) Vergleich der Paarkorrelationsfunktion  $\Phi_a(k)$  mit den Strukturfaktoren für die realisierten Strukturen von HgMg (CsCl-Typ,  $\alpha$ ) und Hg<sub>2</sub>Mg (MoSi<sub>3</sub>-Typ,  $\gamma$ ) sowie für die Strukturen, die sich aus einer statistischen Verteilung ergeben würden (HgMg: kubisch innenzentriert,  $\beta$ ; Hg<sub>2</sub>Mg: tetragonal innenzentriert,  $\delta$ ).  $\Phi_a(k)$  favorisiert die geordneten Strukturen  $\alpha$  und  $\gamma$ . m) Vergleich von  $\Phi_a(R)$  mit den Abstandsverteilungen für HgMg und Hg<sub>2</sub>Mg ( $\alpha$ : Mg-Mg- und Mg-Hg-Abstände jeweils nach oben aufgetragen;  $\beta$ : Mg-Hg-Abstände jeweils nach unten aufgetragen; I: Abstände um Mg; II: Abstände um Hg). Man beachte die starke Abstandshäufung am Maximum von  $\Phi_a(R)$ .

stimmen im Valenzbereich mit den realen Valenzorbitalen  $\psi$  überein und können so gewählt werden, daß im Rumpfbereich keine Knoten auftreten. Damit muß nur der Valenzbereich in der quantenmechanischen Entwicklung berücksichtigt werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß das Pseudopotential eines Atoms für unterschiedliche Valenzzustände verwendet werden kann. In Gleichung (7) treten als strukturabhängige Größen nur die Coulomb-Energie  $U_E$  und die „Bandstrukturenergie“  $U_{BS}$  auf. Letztere ist wesentlich bestimmt durch die Absenkung der Bänder an den Grenzflächen der Brillouin-Zone.  $U_E$  ist Teil der elektrostatischen Energie punktförmiger Kationen in einem uniformen Elektronengas. Der größte Anteil hiervon ist ebenfalls strukturunabhängig, wie bereits von Bertaut gezeigt wurde<sup>[175, 176]</sup> (vgl. Abschnitt 6.1).  $U_E$  ist nur das strukturabhängige Korrekturglied der Coulomb-Energie.

Heine und Weaire betonen bei ihrer Herleitung, daß die Coulomb-Repulsion der Kationen (oder der geladenen Atomrümpfe) hochsymmetrische Strukturen favorisieren. Das bedeutet aber, daß nur noch  $U_{BS}$  und verwandte Größen die Bildung komplexer Strukturen bedingen. Im folgenden sollen auf dieser Basis einige einfache Zusammenhänge herausgearbeitet werden. In Abbildung 14b ist schematisch der Energiegewinn hervorgehoben, der für verschiedene Fermi-Energien erhalten wird, wenn die Bänder an den Zonengrenzen aufspalten. Der Wert von  $U_{BS}$  ist proportional dem Quadrat der an der Zonengrenze  $\frac{1}{2}\hbar$  entstehenden Bandlücke ( $U_{BS} \sim -|v(\mathbf{h})|^2$ ). Die energetische Absenkung ist immer dann groß, wenn  $k_F$  möglichst nahe an einer Zonengrenze liegt und  $|v(\mathbf{h})|$  einen großen Wert annimmt<sup>[\*]</sup>. In den Abbildungen 14e und 14f ist der radiale Verlauf von Pseudopotentialen als Funktion von realen bzw. reziproken Koordinaten  $\mathbf{R}$  bzw.  $\mathbf{k}$  dargestellt. Beide Darstellungen,  $v(\mathbf{R})$  und  $v(\mathbf{k})$ , können durch Fourier-Transformation ineinander überführt werden und sind äquivalent.

Ausgezeichnet ist derjenige Punkt  $\mathbf{k}_0$ , an dem das Pseudopotential seine Nullstelle aufweist. Wenn  $U_{BS}$  die Strukturbildung kontrolliert, hat das zur Folge, daß eine Annäherung von Struktur Faktoren mit hohem Gewicht an die Stelle  $\mathbf{k}_0$  möglichst vermieden wird. Wichtig sind dabei die ursprungsnahen reziproken Gittervektoren  $\mathbf{h}$ , da  $v(\mathbf{k})$  relativ schnell mit steigendem  $|\mathbf{k}|$  abfällt. Eine ähnliche Korrelation zwischen Energie und Struktur Faktoren taucht bei der Bertaut-Darstellung der Coulomb-Energie auf (vgl. Abschnitt 6.1).

Für die Korrelation von energetischen und strukturellen Größen ist eine andere Funktion, das Bandstrukturcharakteristikum  $\Phi_{BS}$ , besser geeignet als die reinen Pseudopotentiale.  $\Phi_{BS}$  ist Funktion des Produktes zweier Pseudopotentiale und hat den Charakter eines Paarpotentials. Es ist ebenfalls strukturunabhängig, so daß als strukturabhängige Glieder in  $U_{BS}$  nur noch die geometrischen Struktur Faktoren  $S(\mathbf{h})$  erscheinen [Gl. (8)]<sup>[\*\*]</sup>.

[\*] In einigen Fällen kann dies durch die Bildung von Überstrukturen erfolgen, d. h. durch leichte Veränderung des Translationsgitters werden Zonengrenzen optimal an die Fermi-Fläche angenähert. In anderen Fällen können auch sehr unterschiedliche Strukturtypen mit unterschiedlichen Fermi-Flächen miteinander konkurrieren, von denen in Abhängigkeit von der Valenzelektronenzahl die eine oder die andere energetisch bevorzugt wird. Dieser Ansatz ist die Basis der Hume-Rothery-Regeln [177–179].

[\*\*]  $\epsilon(\mathbf{k})$  ist eine Abschirmfunktion, die elektrische Funktion des freien Elektronengases.  $\chi(\mathbf{h})$  wird als Polarisationsoperator oder Störungscharakteristikum bezeichnet [11, 12]. Durch beide Größen ( $\cong \gamma(\mathbf{h})$ ) werden Korrelations- und Austauschwechselwirkungen für das nicht uniforme Elektronengas eingeführt.  $\gamma(\mathbf{h}) = \chi(\mathbf{h})\epsilon(\mathbf{k})$  ist in dieser Näherung strukturunabhängig.

$$U_{BS} = \sum_{\mathbf{h}} n_{\mathbf{h}} |S(\mathbf{h})|^2 |v(\mathbf{h})|^2 \gamma(\mathbf{h}) = \sum_{\mathbf{h}} W(\mathbf{h}) \Phi_{BS}(\mathbf{h}) \quad (8)$$

$W(\mathbf{h}) = n_{\mathbf{h}} |S(\mathbf{h})|^2$  wird als das strukturelle Gewicht bezeichnet<sup>[11]</sup>. Es allein enthält die Strukturinformation und entspricht der Summe der Quadrate symmetrieäquivalenter normalisierter Struktur Faktoren ( $n_{\mathbf{h}}$  = Multiplizität von  $S(\mathbf{h})$ ). Auch für  $\Phi_{BS}(\mathbf{k})$  gilt: Struktur Faktoren  $S(\mathbf{h})$  mit großem Gewicht  $W(\mathbf{h})$  sollten möglichst die erste Nullstelle  $\mathbf{k}_0$  meiden und im Bereich der Minima von  $\Phi_{BS}(\mathbf{k})$  liegen.

$\Phi(\mathbf{R})$  (Abb. 14h) ist ein entsprechendes Paarpotential im Realraum und besteht aus einem Coulomb-Term und der Fourier-Transformierten von  $\Phi_{BS}(\mathbf{k})$  [Gl. (9)]. Die Funktion hat eine direkte Bedeutung für die Abstände zwischen zwei Atomen: Die Abstände sollten möglichst die Maxima, insbesondere das erste Maximum dieser Paarkorrelationsfunktion meiden.

$$\Phi(\mathbf{R}) = \frac{q^2}{|\mathbf{R}|} + \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int [\Phi_{BS}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3k] \quad (9)$$

$\Phi(\mathbf{R})$  ist aber kein komplettes interatomares Potential, sondern ein Reorganisationspotential für konstantes Volumen. Die radialen Verläufe von  $\Phi_{BS}(\mathbf{k})$  und  $\Phi(\mathbf{R})$  sind in den Abbildungen 14i bzw. 14k unten gezeigt. Für Aluminium erfüllt die kubisch flächenzentrierte Anordnung diese Bedingungen am besten. Der Satz der kubischen Struktur Faktoren  $S(\mathbf{h})$  mit  $|\mathbf{h}| \leq 2k_F$  kann wesentliche Beiträge zu  $U_{BS}$  liefern.

Heine und Weaire konnten auch zeigen, daß Gallium im Gegensatz zu Aluminium nicht gut in einer kubisch flächenzentrierten Struktur kristallisieren kann, weil der Satz der kubischen Struktur Faktoren  $F(111)$  zu nahe bei  $\mathbf{k}_0$  mit  $\Phi_{BS}(\mathbf{k}_0) = 0$  liegt (Abb. 14i). Die realisierte Struktur ( $\alpha$ -Gallium) hat eine deutlich bessere  $W(\mathbf{h})$ -Verteilung. Entsprechend sind Abstände mit großem Gewicht (großer Häufigkeit  $n(\mathbf{R})$ ) im Abstandsspektrum der  $\alpha$ -Gallium-Struktur deutlich besser vom Maximum von  $\Phi(\mathbf{R})$  entfernt als im Spektrum der volumengleichen fcc-Anordnung (Abb. 14k).

Nach Heine treten Verzerrungen von Strukturen auf als Folge der Schwierigkeit, Volumen- und Abstandsoptimierung zugleich in einer hochsymmetrischen Struktur zu erlangen. Der Volumenbedarf ist in intermetallischen Phasen in der Regel nicht strukturabhängig, sondern eine Funktion der atomaren Elektronendichten<sup>[11]</sup>. Eine entsprechende Beobachtung war schon vor mehr als sechzig Jahren die Grundlage für eine Sammlung von Volumeninkrementen<sup>[151]</sup> durch W. Biltz und W. Klemm. Typische Beispiele für einfache verzerrte Strukturen sind die von Zn, Cd und Hg mit ihren ungewöhnlichen  $c/a$ -Verhältnissen von 1.8562, 1.8856 bzw. 1.936 sowie die Strukturen von Ga und In.

Abbildung 14h gibt einen Zusammenhang zwischen eher offenen Strukturen in kovalenten Halbleiteranordnungen und den dichtesten Packungen der intermetallischen Phasen über den Verlauf von  $\Phi(\mathbf{R})$ . Elemente mit hoher effektiver Kernladung haben einen relativ zum Atomradius  $R_a$  kleinen Rumpfradius (Hard-Core-Radius)  $R_c$ . Damit der Volumenbedarf  $\frac{4}{3}\pi R_a^3$  eingehalten wird, können nur wenige Nachbarn auf den besonders günstigen Abstand  $R_m$  gelangen (Diamantstruktur  $R_m/R_a \approx 0.70$ ). Für intermetallische Phasen  $R_m/R_a$  bei etwa 0.9<sup>[11]</sup>.

Mit Hilfe weniger Veränderungen können auch die Stabilitäten von Legierungen und von intermetallischen Phasen mit

Heines Ansatz untersucht werden. Hierbei müssen in einer Verbindung  $A_{1-c}B_c$  die unterschiedlichen Wechselwirkungen A-A, A-B und B-B berücksichtigt werden. Nach geschickter Aufspaltung des Pseudopotentials im Kristall  $V(\mathbf{k})$  erhält man Gleichung (10), einen Potentialansatz, in dem zwei Glieder auftreten.

$$V(\mathbf{k}) = S_{AB}(\mathbf{k}) \bar{v}(\mathbf{k}) + [c S_A(\mathbf{k}) - (1 - c) S_B(\mathbf{k})] v_{\text{Diff}} \quad (10)$$

mit

$$\begin{aligned} S_{AB}(\mathbf{k}) &= S_A(\mathbf{k}) + S_B(\mathbf{k}) \\ \bar{v}(\mathbf{k}) &= c v_B(\mathbf{k}) + (1 - c) v_A(\mathbf{k}) \\ v_{\text{Diff}}(\mathbf{k}) &= v_A(\mathbf{k}) - v_B(\mathbf{k}) \end{aligned}$$

Der erste Term in Gleichung (10) ist die Summe der Strukturfaktoren für die Atome  $S_A$  und  $S_B$  multipliziert mit einem gemittelten atomaren Pseudopotential  $\bar{v}$ , der zweite eine gewichtete Korrektur, in die das Differenzpotential  $v_{\text{Diff}}$  eingeht. Für die Bandstrukturenergie pro Ion erhält man danach Gleichung (11). Hier liefert der erste Term Beiträge an den reziproken Gittervektoren, die Bragg-Punkten entsprechen, während der zweite genau an diesen Stellen gleich Null ist. Für  $\mathbf{k} \neq \mathbf{h}$  aber ist nur das zweite Glied vorhanden. Es berücksichtigt den Ordnungsgrad der Struktur. Die Aufspaltung in zwei Terme entspricht der Vorstellung von kohärenten und inkohärenten Streuanteilen im Beugungsexperiment.

$$\begin{aligned} U_{\text{BS}} &= \sum_{\mathbf{h}} |S_{AB}(\mathbf{h})|^2 \bar{v}(\mathbf{h})^2 \gamma(\mathbf{h}) + \sum_{\mathbf{k}} [c S_A(\mathbf{k}) - (1 - c) S_B(\mathbf{k})] \\ &\quad [c S_A^*(\mathbf{k}) - (1 - c) S_B^*(\mathbf{k})] v_{\text{Diff}}(\mathbf{k})^2 \gamma(\mathbf{h}) \\ &= \sum_{\mathbf{h}} |S_{AB}(\mathbf{h})|^2 \Phi_{\text{BS}} v(\mathbf{h}) + \sum_{\mathbf{k}} [c S_A(\mathbf{k}) \\ &\quad - (1 - c) S_B(\mathbf{k})] \Phi_{\text{BS}}^{\text{Diff}}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (11)$$

Für geordnete Strukturen gehören die Strukturfaktoren  $S_{AB}(\mathbf{h})$  zu einer geeignet zu wählenden Subzelle der tatsächlichen Elementarzelle. Die restlichen Bragg-Punkte bilden die Gruppe der  $S_{AB}(\mathbf{k})$ -Faktoren der „Überstrukturzelle“. Wiederum gilt, daß die ersten starken Strukturfaktoren wesentlichen Einfluß auf  $U_{\text{BS}}$  und damit auf die Strukturbildung haben. Große Werte  $S_{AB}(\mathbf{h})$  sollten mit den Minima von  $\Phi_{\text{BS}}(\mathbf{k})$  zusammenfallen, solche vom Typ  $S_A(\mathbf{k})$   $S_B(\mathbf{k})$  mit den Minima von  $\Phi_{\text{BS}}^{\text{Diff}}(\mathbf{k})$ . Das zweite Glied von Gleichung (11) wird auch als Reorganisationsterm oder als Energie der Legierungsbildung bezeichnet.

Die Darstellung des strukturabhängigen Anteils der Gesamtenergie im Realraum, die man über Fourier-Transformation von  $U_{\text{BS}}$  und Summierung der Coulomb-Energien  $U_E$  für die Atomrümpfe gewinnt, enthält entsprechende Summationen über alle Paarwechselwirkungen A-A, B-B und

$$\begin{aligned} U_E + U_{\text{BS}} &= \frac{N}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{\text{M}}(\mathbf{R}_{ij}) + c^2 \sum_{i \neq j} \Phi_{\text{A}}(\mathbf{R}_{ij}) \\ &\quad + (1 - c)^2 \sum_{i \neq j} \Phi_{\text{B}}(\mathbf{R}_{ij}) \\ &\quad - 2c(1 - c) \sum_{i \neq j} \Phi_{\text{A}}(\mathbf{R}_{ij}) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\Phi_{\text{M}} = \frac{(q_{\text{A}} + q_{\text{B}})^2}{4|\mathbf{R}|} + \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \Phi_{\text{BS}}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3k \quad (13)$$

$$\Phi_{\text{A}} = \frac{(q_{\text{A}} - q_{\text{B}})^2}{4|\mathbf{R}|} + \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \Phi_{\text{BS}}^{\text{Diff}}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3k \quad (14)$$

A-B für eine Phase  $A_{1-c}B_c$ . Die Gleichungen (12), (13) und (14) sind die generelle Form dieser Pseudopotentialtheorie für Legierungen und intermetallische Phasen. Der erste Term in (13) und (14) ist jeweils der zugehörige Coulomb-Anteil.

In Abbildung 141 ist der Verlauf von  $\Phi_{\text{A}}$  und für das Hg-Mg-Paar der Zusammenhang mit den Strukturfaktoren  $S(\mathbf{k})$  der Verbindungen HgMg (CsCl-Struktur) und  $\text{Hg}_2\text{Mg}$  (MoSi<sub>2</sub>-Struktur) nach<sup>[11]</sup> dargestellt. Die Strukturfaktoren der geordneten Strukturen (nach oben aufgetragen) sind näher am Minimum von  $\Phi(\mathbf{k})$  als die der ungeordneten Anordnungen (nach unten aufgetragen). Entsprechend gilt für die geordneten Strukturen, daß Abstände zwischen unterschiedlichen Atomsorten,  $\Phi_{\text{A}}(\mathbf{R})$ , bei möglichst großen Werten und solche zwischen gleichen Atomen bei möglichst kleinen Werten der Funktion liegen (Abb. 14m). Beides hat zur Folge, daß der strukturelle Anteil an der Gesamtenergie abgesenkt wird<sup>[11]</sup>.

In einer Monographie von J. Hafner wird die Theorie von Heine und Weaire noch einmal aufgearbeitet und erweitert dargestellt. Dabei werden auch die Konsequenzen einer Erweiterung der Theorie auf Störungen höherer als der zweiten Ordnung und die Behandlung von Verbindungen mit Übergangselementen diskutiert<sup>[12]</sup>.

Für den Chemiker kann die Pseudopotentialtheorie von Metallen und intermetallischen Phasen von großem Nutzen sein, weil sie das komplexe Zusammenspiel von – gerade in intermetallischen Verbindungen – schwer definierbaren Paarwechselwirkungen in eleganter Weise vereinfacht und auf radiale Wechselwirkungen beschränkt. Im Gegensatz zur Abstands-Bindungsordnungs-Relation von Pauling<sup>[20]</sup> ist die Funktion  $\Phi(\mathbf{R})$  keine monoton steigende oder fallende. Gerade ihre radiale Folge von Minima und Maxima ist von entscheidender Bedeutung für die Strukturbildung.

Auch die energetische Abstufung als Folge des störungstheoretischen Ansatzes liefert eine Zusammensetzung der Gesamtenergie aus Inkrementen  $U_0$ ,  $U_E$  und  $U_{\text{BS}}$ , die den gewachsenen Vorstellungen des Chemikers entsprechen. Dieses gilt ebenso für  $U_{\text{BS}}$  und die Paarwechselwirkungen  $\Phi_{\text{BS}}$ , die über partielle Strukturfaktoren  $S$  mit Teilstrukturen in Beziehung gesetzt werden. Die vorausgegangenen Überlegungen sind gerade wegen der Richtungsunabhängigkeit lokalisierter Pseudopotentiale und des Bandstrukturcharakteristikums auch auf metallische Schmelzen und amorphe Metalle übertragbar. Nach Hafner zeigen die Metalle Zn, Cd, Hg, In und Tl auch im geschmolzenen Zustand noch asymmetrische Koordination. Nach einer Hypothese von Nagel und Tauc ist der mittlere interatomare Abstand ungefähr so groß, daß die Maxima des Abstandsspektrums mit den Minima der Paarpotentialfunktion  $\Phi(\mathbf{R})$  zusammenfallen<sup>[15,2]</sup>. Obwohl es in diesen Systemen keine Bänder, Brillouin-Zonen und scharf definierten reziproken Gittervektoren gibt, hat der Ansatz erstaunlich gute Ergebnisse geliefert<sup>[12]</sup>. Das ist ein Hinweis darauf, daß auch kleinere, nichtkristalline Ensembles näherungsweise mit der Pseudopotentialtheorie beschrieben werden können, und verstärkt den Eindruck, daß in der Bandstrukturbeschreibung eine ganze Menge Information über lokale Bindungen enthalten ist.

## 5.6. Bindungen und die Dichte von Legierungen

Zwei Regeln, die a priori nicht in Einklang gebracht werden können, dienen häufig zur Herleitung von Dichten und

verwandten Größen. Die Vegard-Regel setzt eine lineare Abhängigkeit der Abmessungen der Elementarzelle und der interatomaren Abstände von den Atomradien  $r_A$  und  $r_B$  voraus<sup>[154]</sup>. Das Zensche Gesetz postuliert die Additivität der Volumina<sup>[155]</sup>. Lange vor Zen wurde eine ausführliche Übersicht zur Volumenadditivität<sup>[151]</sup>, aufgeteilt in ionische und intermetallische Phasen, von *Blitz* und *Klemm* gegeben.

Nach *Hafner* handelt es sich um Gesetze „which are perhaps the only laws in physics for which it is much harder to find a system to agree with, than to disagree with“<sup>[12]</sup>. Wegen ihrer unterschiedlichen Dimensionen können sich  $\sum r_i$  und  $\sum v_i (\sim \sum r_i^3)$  nicht gleichzeitig linear ändern. Beide Größen werden aber in jeder Struktur so gut wie möglich optimiert. Das muß fast automatisch zu Schwierigkeiten führen, die die Bildung von verzerrten, komplexen oder offenen, volumenreichen Strukturen zur Folge haben.

*Hafner* gibt die quadratische Beziehung (15) für die Dichteänderung in einer intermetallischen Verbindung, deren Komponenten A und B dieselbe Valenz haben, an. Die Werte  $R_s$  sind die Radien von Einelektronenkugeln  $\frac{4}{3}\pi R_s^3 = V(e)$ , die damit die Elektronendichte repräsentieren<sup>[\*]</sup>.

$$\begin{aligned}\bar{R}_s^2 &= c_a^2 \bar{R}_{sA} + c_b^2 \bar{R}_{sB} \\ \bar{R}_s &= -1 + 1.229 R_s \\ \bar{R}_{sA/B} &= -1 + 1.229 R_{sA/B}\end{aligned}\quad (15)$$

Bei Legierungen der Alkalimetalle K/Rb, K/Cs und Rb/Cs sowie bei Ca/Sr-Phasen treten Abweichungen von  $\Delta R_s < 0.1\%$  auf<sup>[12]</sup>. Es ist interessant festzustellen, daß die optimierte Größe offenbar eine Fläche ( $\bar{R}_s^2$ ) ist. Ob diese in Beziehung steht mit geometrischen Flächen wie PNS (vgl. Abschnitt 6.1) ist bisher noch nicht untersucht worden.

## 6. Strukturprinzipien und Ähnlichkeitsbeziehungen

### 6.1. Innere Oberflächen

Wir beginnen gerade zu lernen, nach welchen generellen Prinzipien sich Lücken und chemisch schwache Wechselwirkungen in Kristallstrukturen anordnen oder besser von den stärkeren Wechselwirkungen angeordnet werden. Die Oberfläche jedes stabilen festen oder flüssigen Stoffes strebt einer Minimalfläche zu, da die energetische Situation an der Oberfläche immer ungünstiger ist als die im Inneren. Aber auch im Inneren ist die Verteilung der Wechselwirkungen nicht uniform, sondern strukturiert, denn es gibt unterschiedlich starke Kräfte. Es ist eine logische Konsequenz, daß die schwächeren Wechselwirkungen zu einem möglichst kleinen Ensemble um die stärkeren gruppiert werden. Dies führt zur Bildung innerer Oberflächen, die im Kristall offenbar die Form symmetrieadaptierter Minimalflächen anstreben<sup>[174]</sup>.

Erst vor kurzem wurde erkannt, daß die symmetriekonformen periodischen Minimalflächen in Kristallstrukturen durch periodische Knotenflächen (Periodic Nodal Surfaces, PNS) ersetzt werden können. PNS sind sehr einfach durch

Fourier-Transformation von ursprungsnahen, symmetriekonformen Strukturfaktoren herzuleiten<sup>[\*]</sup>. Die generellen Nullstellenverteilungen in translationssymmetrischen Symmetriegruppen bilden in vielen Fällen gekrümmte PNS im dreidimensionalen Raum. Kommen physikalische Größen wie Ladungs- oder Elektronenverteilungen dazu, werden die Dichteamplituden (Potentialverteilung bzw. Elektronendichten) neu skaliert, die PNS bleiben aber im wesentlichen erhalten! Die allgemeine Gleichung (16) zur Erzeugung von PNS enthält die Vektoren im realen und im reziproken Raum  $\mathbf{R}$  bzw.  $\mathbf{h}$ , den Phasenwinkel  $\alpha_h$  und den geometrischen Strukturfaktor  $S(\mathbf{h}) = \frac{1}{N} \sum_j \exp(i \mathbf{R}_j \mathbf{h})$ , der durch Summation über alle Atompositionen jeder Elementarzelle errechnet wird. Im Ansatz für das Coulomb-Potential nach *Bertaut* wird  $S(\mathbf{h})$  ersetzt durch den Ausdruck  $F(\mathbf{h})$ , der über die Ladungen  $q_j$  summiert wird ( $F(\mathbf{h}) = \frac{1}{N} \sum_j q_j \exp(i \mathbf{R}_j \mathbf{h})$ )<sup>[175, 176]</sup>.

Durch „Verschmieren“ der Ladungen über einen größeren Raumbereich erhalten nur wenige ursprungsnahen Koeffizienten  $F(\mathbf{h})$  nennenswertes Gewicht. Die zugehörigen Nodalflächen  $\rho(\mathbf{R}) = 0$  sind mit denen von Gleichung (16) identisch.

$$0 = \rho(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{h}} S(\mathbf{h}) \cos(\mathbf{R}\mathbf{h} - \alpha_h) \quad (16)$$

Der Coulomb-Anteil der Gitterenergie nach *Bertaut* besteht aus zwei Gliedern [Gl. (17)]. Das zweite, eine normalisierte Summe der Ladungsquadrate, ist für jede Verbindung konstant und strukturunabhängig (vgl. Pseudopotentialtheorie, Abschnitt 5.5); das erste enthält die notwendige Strukturinformation, und die ist nach *Bertaut* in wenigen Struktur Faktoren  $F(\mathbf{h})$  bereits mit großer Genauigkeit enthalten<sup>[176]</sup>.

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{2\Omega} \sum_{\mathbf{h}} S(\mathbf{h})^2 \frac{|\Phi(\mathbf{h})|^2}{|\mathbf{h}|^2} - \frac{3}{5R} \sum_i q_i^2 \quad (17)$$

Wenige, sehr ursprungsnahen Struktur Faktoren liefern PNS, die, wie wir zeigen konnten, eine fundamentale Bedeutung für die Struktur des Gesamtensembles haben<sup>[173, 174]</sup>. Welche und wie weit vom Ursprung des reziproken Raumes entfernte Struktur Faktoren noch wesentlich zur generellen Strukturbildung beitragen, war bisher nicht klar. Hier eröffnet sich nun eine Beziehung über die Pseudopotentialtheorie. Nach der Pseudopotentialtheorie (Abschnitt 5.5) liegen diejenigen Struktur Faktoren, die wesentlich zum Coulomb-Anteil der Gesamtenergie beitragen, ganz ursprungsnah im stark negativen Bereich der Paarwechselwirkung  $\Phi_{\text{BS}}$  (Abb. 14 i). Sie können darüber hinaus Beiträge der heteroatomaren Paarwechselwirkungen  $\Phi_a$  enthalten. Das sind gerade diejenigen Struktur Faktoren, die *Bertaut* zur Berechnung des Coulomb-Anteils der Gitterenergie benutzt und die wir zur Herleitung strukturbestimmender PNS verwenden. Weitere Struktur Faktoren mit deutlichem Einfluß auf die Gesamtenergie liegen noch beiderseits der Nullstelle von  $\Phi_{\text{BS}}$ . Prinzipiell kommen diese und die ersten für die Erzeugung

[\*] Methoden, bei denen Variationsverfahren als Funktion der Elektronendichte durchgeführt werden, sind unter dem Begriff Dichtefunktionalmethoden bekannt. Sie werden heute in vielfacher Ausführung zur Berechnung der Elektronenstruktur chemischer Verbindungen eingesetzt.

[\*] Die sechs Struktur Faktoren  $hkl = \pm 100, 0 \pm 10$  und  $00 \pm 1$  mit  $F_{hkl} = 1$  und Phasenwinkel  $\alpha_{hkl} = 0$  gehören beispielsweise zur Symmetrie  $Pm\bar{3}m$ . Ihre Fourier-Transformation liefert einen Dichteraum mit willkürlichen Dichteamplituden. Die Nullstellen allerdings sind durch die Symmetrie festgelegt!

von PNS, den generellen geometrischen Organisatoren von Strukturen, in Frage. PNS sollten unabhängig von der Feineinstellung der Potentialfunktionen sein, da sie das generelle geometrische Muster bestimmen, die Potentialfunktionen aber von individuellen atomaren Eigenschaften abhängen.

Im Zusammenhang mit unseren Vorstellungen zur Strukturbildung durch PNS ist eine Arbeit von *V.N. Novikow* sehr interessant<sup>[153]</sup>. Er beschreibt das Aufschmelzen als Übergang von einem euklidischen in einen gekrümmten Raum, wobei beide Zustände, Kristall und Flüssigkeit, als kristalline Formen in entsprechend gewählten Raumgruppen behandelt werden. Die Krümmung des zugehörigen Raumes ist der Ordnungsparameter für den Übergang kristallin–flüssig. So wie die Strukturbildung für Kristalle mit gekrümmten zweidimensionalen PNS generalisiert werden kann, gibt es offenbar verwandte drei- und höherdimensionale Beschreibungen für nichtkristalline Zustandsformen. Diese Vorstellung ist auch im Zusammenhang mit der sechsdimensionalen Beschreibung der Strukturen von Quasikristallen attraktiv (vgl. Abschnitt 4.2).

## 6.2. Chemische Verzwilligung

Bei den Laves-Phasen (Abschnitt 3.4) wurde bereits auf die Bildung von Stapelvarianten mit zum Teil ganz beträchtlicher Translationsperiode hingewiesen. Sie bilden die Brücke zu einer Familie von Strukturen, die aus einfacheren Grundmotiven zu einem komplexeren Ganzen zusammengesetzt sind. *S. Andersson* hat für solche Anordnungen den Begriff „chemische Verzwilligung“ (chemical twinning) geprägt<sup>[162]</sup>. Auch *E. Parthé* et al. haben zahlreiche derartige Fälle, die sie Verwachsungsstrukturen (intergrowth structures) nennen, untersucht<sup>[163–166]</sup>. Abbildung 15 zeigt einige typische Beispiele.

Die Struktur von  $\text{CeNiSi}_2$  z. B. ist eine abwechselnde Stapelung von zweidimensionalen Ausschnitten des  $\text{BaAl}_4$ - (oder besser des  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -) und des  $\text{AlB}_2$ -Strukturtyps (Abb. 15 b)<sup>[163]</sup>. Obwohl sich lokal die Zusammensetzung  $\text{Ce}(\text{NiSi}_2)$ , die offenbar weniger stabil wäre, nicht ergibt, findet diese Zusammensetzung ( $\text{AB}_3$ ) in der Stapelung von  $\text{AB}_4$ - ( $\cong \text{CeNi}_2\text{Si}_2$ ) und  $\text{AB}_2$ -Schichten ( $\cong \text{CeSi}_2$ ) eine optimale energetische Lösung<sup>[\*]</sup>. Eigentlich ist diese Form der Strukturbildung nur eine logische Expansion von Strukturen mit isolierten Heteroatomclustern auf eine und zwei Dimensionen. Auch der Bezug zu den Zintl-Phasen, in denen null-, ein-, zwei- und dreidimensionale Polyanionen eigene Teilstrukturen bilden, wird sichtbar. Die zwei Schichtungen  $\text{CeSi}_2$  und  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$  werden mit großer Sicherheit ein Akzeptor-Donor-Verhalten mit entsprechender Ladungsübertragung aufweisen. Über ähnliche Fälle von reinen Varianten des  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typs haben *R. Hoffmann* et al. vor wenigen Jahren berichtet<sup>[167, 168]</sup>.

Weitere Beispiele sind in Abbildung 15 dargestellt. In phantastischer Art dienen ganze Blöcke einfacher Strukturen als Bauelemente für komplexe Anordnungen. Wieder deutet sich der fraktale Zusammenhang in den Aufbauprinzipien von Strukturen an (vgl. Abschnitt 4.2). Auch der Bezug zu inneren Oberflächen als den Grenzflächen zwischen Strukturblöcken wird deutlich.

[\*] Die  $\text{A}_6\text{B}_7$ -Variante  $\text{Cs}_6\text{K}_7$  der Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$  gehört auch zu dieser Familie von Strukturen (vgl. Abschnitt 6.3).

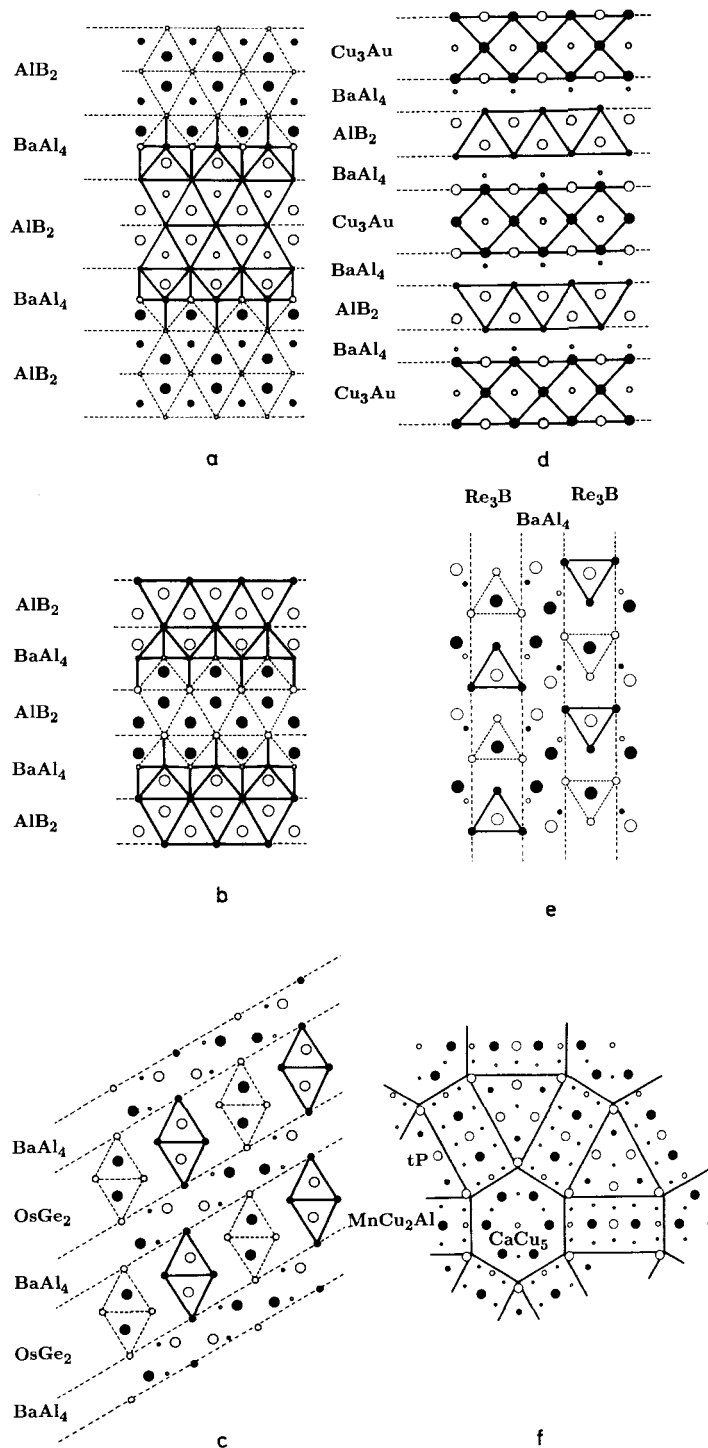


Abb. 15. Beispiele für chemische Verzwilligungen nach [163, 164]. Verbindungen und die Strukturtypen der Blöcke, aus denen ihre Strukturen zusammengesetzt sind: a) und b)  $\text{Ca}_3\text{Rh}_4\text{Ge}_4$  bzw.  $\text{CeNiSi}_2$ :  $\text{BaAl}_4$  und  $\text{AlB}_2$ ; c)  $\text{Sc}_2\text{CoSi}_2$ :  $\text{BaAl}_4$  und  $\text{OsGe}_2$ ; d)  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ :  $\text{BaAl}_4$ ,  $\text{AlB}_2$  und  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ; e)  $\text{Sc}_3\text{Co}_2\text{Si}_3$ :  $\text{BaAl}_4$  und  $\text{Re}_3\text{B}$ ; f)  $\text{Y}_{13}\text{Pd}_{40}\text{Sn}_{31}$ :  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{MnCu}_2\text{Al}$  (Heusler-Phase [199]) und tetragonal primitiv (tP).

Geht es an dieser Stelle noch weiter? Gibt es noch andere Strukturierungen als translationssymmetrische Schichtenbildung oder Vielfachverzwilligung gemäß einer bestimmten Punktsymmetrie? Die Antwort lautet ja. Man hat inzwischen Durchdringungsstrukturen erkannt, bei denen gekrümmte ein-, zwei- oder dreidimensionale Teilstrukturen interpenetrieren, ohne sich zu schneiden – wie etwa die Fäden eines Seiles oder die Glieder einer Kette mit dazwischen-

liegenden gekrümmten Trennflächen. Diese Grenzflächen wiederum sind die in Abschnitt 6.1 beschriebenen periodischen Nodalflächen PNS.

An dieser Stelle ergibt sich eine neue Herausforderung für die Theorie: Cluster, Ketten, Schichten und Gerüststrukturen müssen, wenn sie relativ stabile Einheiten sind, ungünstige elektronische Niveaus im Bereich der Oberfläche haben. Diese sollten im wesentlichen die Grenzorbitale sein – entsprechend den HOMOs und LUMOs im Molekülbild. Sollte es nun gelingen, den Aufbau komplexer Strukturen durch zwei Näherungen theoretisch zu beschreiben? Die eine müßte die chemische Bindung im Innern der Teilstrukturen ermitteln, die andere die chemische Bindung an den Oberflächen über geeignete Grenzorbitale (im Sinne von *R. Hoffmann*<sup>[129]</sup>) berücksichtigen. Ein solcher inkrementeller Ansatz hätte unschätzbar Vorteile gegenüber jeder Totalberechnung der Bandstruktur, weil er erstens den Rechenaufwand stark reduzieren könnte und zweitens den generellen Aufbauprinzipien der Strukturen Rechnung tragen würde. Ansätze hierfür sind jedenfalls in neueren theoretischen Behandlungen von Strukturen vorhanden.

### 6.3. Sind intermetallische Phasen Elektride?

Die Bezeichnung Elektrid für ein Metall wurde vom Jubilar selbst im Zusammenhang mit quantenmechanischen Rechnungen von *N. E. Christensen*<sup>[156]</sup> an einer Hochdruckmodifikation des Cesiums, dem Cs-IV, eingeführt<sup>[173]</sup>. Im Cs-IV werden nämlich die 6s-Elektronen in freie d-Orbitale, deren größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Zentren trigonaler Prismen zu finden ist, „hineingedrückt“. Sie zeigen, verglichen mit denen in  $\alpha$ -Cs, sozusagen ein strukturemisches „Eigenleben“<sup>[\*]</sup>.

Vielleicht kann das bereits vorhandene strukturechemische Wissen beim Auffinden der bevorzugten Elektronenräume tatsächlich noch viel besser genutzt werden. Können z. B. Anionenverteilungen in ionischen Strukturen Hinweise liefern auf die Elektronenverteilung in strukturell verwandten intermetallischen Phasen? Natürlich nur bedingt. Die Zustandsfunktionen von Anionen können z. B. nicht orthogonal zueinander sein und so einer gegenseitigen Störung entgegen. Es treten jedoch ähnliche Abstoßungen auf wie bei Elektronen und auch eine Richtungsabhängigkeit ist denkbar, wenn durch kovalente Bindungsanteile bestimmte Bindungswinkel favorisiert werden. Die Liganden- oder Kristallfeldtheorie liefert gerade das Brückenglied, das die Wechselwirkungen zwischen anionischen Liganden und den verbleibenden Elektronen am Zentralatom beschreibt. Sie liefert auch sehr anschauliche Erklärungen für die Verteilung der Valenzelektronen in mehrkernigen Clustern, z. B. in  $\text{MoCl}_2$ <sup>[158]</sup> und  $\text{Nb}_3\text{Cl}_7$ <sup>[159]</sup>. In  $\text{MoCl}_2 \cong \text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_4$  ist das  $\text{Mo}_6$ -Oktaeder von 8  $\text{Cl}^\ominus$ -Ionen in  $\mu_3$ -Position über den Flächen koordiniert. Als verbleibende Räume für Elektronen stehen nur die 12 Kanten ( $\cong$  24 Gerüstelektronen) zur Verfügung. Das  $\text{Nb}_6$ -Oktaeder in  $\text{Nb}_3\text{Cl}_7 \cong [\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2$  ist dagegen über den 12 Kanten von  $\text{Cl}^\ominus$  umgeben, und es bleibt maximal Raum für 8 Elektronenpaare über den Flächen des Oktaeders ( $\cong$  16 Gerüstelektronen)<sup>[160]</sup>.

[\*] Diese Vermutung bestand schon, bevor das quantenmechanische Ergebnis erhalten wurde [157].

Können also Isolator- und Halbleiterverbindungen als Modelle für Elektronenverteilungen in strukturell verwandten intermetallischen Phasen dienen?

„Oxides as stuffed alloys“ – die Betrachtung der Strukturen von Oxiden als aufgefüllte intermetallische Verbindungen ist Teil eines Artikels von *M. O’Keeffe* und *B. G. Hyde*, in dem die Autoren eine größere Zahl von Strukturbeziehungen zwischen den beiden Verbindungsklassen vorlegen<sup>[161]</sup>. Grundlage dieser Verwandtschaftsbeziehungen ist die Tatsache, daß die Kationenverteilung in Oxiden oft isotyp ist mit der kompletten Struktur einer intermetallischen Phase. Darf man diese Vorstellung umkehren: „Intermetallic Phases as Electrides?“

Es ist doch eigentlich nicht verwunderlich, wenn elektro-negative Liganden (Anionen) gerade diejenigen Positionen in Strukturen besetzen, die auch bevorzugte Aufenthaltsbereiche von Elektronen sind. Anders ausgedrückt: Können nicht dort, wo in einer Struktur bevorzugte Anionenplätze sind, auch die Elektronen einen guten Aufenthaltsbereich finden?

Zunächst sind Übereinstimmungen zwischen der Zahl der Sauerstoffatome in Oxiden  $\text{AB}_x\text{O}_y$  und der Zahl der Valenzelektronenpaare in entsprechenden intermetallischen Phasen  $\text{AB}_x$  nicht überraschend, weil pro  $\text{O}^{2\ominus}$ -Ion gerade ein Elektronenpaar von den Kationen abgegeben werden muß. Auffällig sind jedoch die strukturellen Korrelationen, denn es besteht kein Anlaß, in beiden Fällen gleiche oder ähnliche  $\text{AB}_x$ -Muster aufzubauen, es sei denn, die Verteilung der negativen Teilchen,  $\text{O}^{2\ominus}$  in  $\text{AB}_x\text{O}_y$ , ( $e^-$ )<sub>2</sub> in  $\text{AB}_x$ -Strukturen, wäre ähnlich.

Es ist lange bekannt, daß die Siliciumatome in  $\alpha$ -Si (Diamantstruktur) und in  $\beta$ -Cristobalit eine Strukturisotypie zeigen. Fügt man in  $\alpha$ -Si O-Atome auf allen Si-Si-Bindungsmitte ein, so erhält man mit entsprechender Vergrößerung des Volumens die Cristobalitstruktur ( $d(\text{Si-Si}, \alpha\text{-Si}) = 236$ ,  $d(\text{Si-O-Si}, \beta\text{-Cristobalit}) = 340$  pm). Ganz ähnlich ist die Beziehung zwischen den Strukturen von Cu und Cuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ , einer zweifach interpenetrierenden  $\beta$ -Cristobalitstruktur<sup>[25]</sup>.

Nun gibt es eine Reihe von Elementen mit unterschiedlicher Elektronenzahl, also unterschiedlichen Elektronenverteilungen, mit derselben Struktur, aber *O’Keeffe* und *Hyde* haben auch einige unterschiedliche Auffüllungen der Cu-Struktur angegeben:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cu}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{ThO}_2$ . Es ist nicht schwierig, Metalle mit Cu-Struktur und einer der Anionenzahl entsprechenden Zahl von Elektronen zu finden.

Ein anderes Beispiel ist die kubische Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$ . In der  $\text{CaAl}_2$ -Variante sind pro Formeleinheit acht Valenzelektronen vorhanden. Das zugehörige Oxid  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  hat die Spinellstruktur, in der die Teilstruktur der Mg- und Al-Atome gerade der Struktur der Laves-Phase entspricht. Die Sauerstoffatome bilden im Spinell eine fcc-Anordnung. Das wäre z. B. nach *Schubert* keine schlechte Korrelationsstruktur für die Elektronen in  $\text{CaAl}_2$ . Allerdings müssen dann die Elektronen gepaart vorliegen. Im lokalen Bild gibt es vier bindende Gerüstorbitale pro  $\text{Al}_4$ -Tetraeder, deren Kombination Hybridorbitale mit Bindung über die vier Dreiecksflächen sind. Gerade hier liegen in der Spinellstruktur die  $\text{O}^{2\ominus}$ -Ionen und bilden mit den Al-Atomen das elektrostatisch günstige (verzerrte) Heterocuban  $\text{Al}_4\text{O}_4$  (Abb. 16a). Auch diese Koinzidenz mag zufällig sein, Tatsache ist jedoch, daß in allen intermetallischen Auffüllungsvarianten der  $\text{MgCu}_2$ -



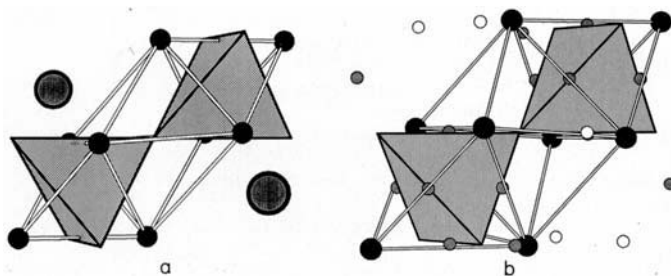


Abb. 16. Vergleich von Spinell- und  $VAl_{10}$ -Struktur: a) Eine Oktaederlücke (offenes Gerüst) und zwei Tetraederlücken (gepunktet) im Spinell ( $MgAl_2O_4$ , O-Atome – vollschwarze Kreise). In der kubischen Laves-Phase  $MgCu_2$  besetzen die Mg-Atome Tetraeder- und die Cu-Atome Oktaederlücken (Spitzen der schraffierten Tetraeder). b) Ähnlicher Ausschnitt aus der  $VAl_{10}$ -Struktur (kleine Kreise – Al-Atome, offene und gepunktete Kreise bezeichnen unterschiedliche kristallographische Positionen; V-Atome zentrieren die Oktaeder (offene Stäbe)  $\equiv$  Spitzen der schraffierten Al-Tetraeder). Die vollschwarzen Kreise entsprechen den O-Positionen in (a) und sind in  $VAl_{10}$  nicht besetzt.

Tabelle 4. Vergleich der Strukturen von intermetallischen Verbindungen und Oxiden sowie der Zahl von Valenzelektronenpaaren und Oxid-Anionen pro Formeleinheit. Manchmal sind mehrere Valenzelektronenpaarzahlen angegeben, weil man die sterisch wirksamen Paare nicht von vornherein kennt.

Strukturtyp	intermetallische Phase/Metall	Auffüllungsvariante	Valenzelektronenpaare	Oxid-Anionen
Cu	Cu	$Cu_2O$	0.5	0.5
	Cu	MgO	0.5	1
	$CaAl_2$	$Cu_3O_4$	4.0	4
	$Al_2$	$Y_2O_3$	3.0	3
	Pb	$ThO_2, CaF_2$	2.0	2
$Cu_3Au$	$Cu_3Au$	$TiPd_3O_4$	2.0–4.5	4
$CuPt$	$CuPt$	$NaFeO_2$	1.5–2.0	2
$MoPt_2$	$MoPt_2$	$Li_2CuO_2$	2.0	2
$WAl_5$	$WAl_5$	$Li_5ReO_6$	7.5–10.5	6
$TiAl_3$	$TiAl_3$	$Na_3PaF_8$	6.5	8
Mg	Mg	$ZnO$	1.0	1
	$Sc_2$	$La_2O_3$	3.0	3
	Re	$YF_3$	3.5	3
Sm	$Sm_3$	$Th_3N_4$	4.5	4
$BaPb_3$	$BaPb_3$	$Ca_3SiO_5$	4.0–7.0	5
$Ni_3Sn$	$Ni_3Sn$	$Li_3PO_4$	4.0–5.0	4
W	W	$\chi-La_2O_3$	3.0	3
$\beta-Hg$	$\beta-Hg$	$TiO_2$	1.0	2
$NaTi$	$NaTi$	$KFeO_2$	2.0	2
$CuZn$	$(CuZn)_2$	$Ca_2Fe_2O_5$	3.0–4.0	5
$MoSi_2$	$MoSi_2$	$Sr_2TiO_4$	2.0	2
$Fe_3Al$	$Fe_3Al$	$BaW_6O_{16}$	4.5–6.0	6
$UCo$	$UCo$	$K_2Pb_2O_3$	3.0	3
$Cu_2MnAl$	$Cu_2MnAl$	$K_2NaAlF_6$	3.5–5.0	6
$MgCu_2$	$CaAl_2$	$Mg_2AlO_4$	4.0	4
$CrB$	$CrB$	$\beta-Ga_2O_3$	3.0	3
$FeB$	$FeB$	$BaSO_4$	3.0	4
$Mn_3Si_3$		$Ca_3P_3O_{12}OH$	11	13
$NiAs$	$NiAs$	$BaNiO_3$	3.0–3.5	3
$MnP$	$MnP$	$CuSO_4$	3.0–4.0	4
$A_2B_5$	$Mg_5Ga_2$	$Na_4Zr_2F_{13}$	8.0	13
$Th_3P_4$	$Th_3P_4$	$Bu_4Si_3O_{12}$	12.0–16.0	12
$W_2CoB_2$	$W_2CoB_2$	$Mg_3(BO_3)_2$	6.0	6
$U_3Si_2$	$U_3Si_2$	$CaZnSi_2O_7$	8.0	7
$PbCl_2$	$Ni_2Si$	$Ca_2SiO_4$	4.0	4
$FeS_2$	$FeS_2$	$ZrP_2O_7$	7.0	7
$SiP_2$	$SiP_2$	$SiP_2O_7$	7.0	7
$CuAl_2$	$CaAl_2$	$Ca_2CO_3F_2$	3.5–4.0	5
$Cr_3Si$	$Cr_3Si$	$NaPt_2O_4$	4.0–5.0	4
$Re_3B$	$Re_3B$	$Fe_3BO_6$	3.0–5.0	6
$PtPb_4$	$PtPb_4$	$BaMn_4O_8$	5.0–9.0	8
$Th_3Pd_5$	$Th_3Pd_5$	$K_3V_5O_{14}$	8.0–11.0	14
Diamant	Si, Ge, Sn	$SiO_2$ (Cristobalit)	2.0	2
$\gamma-Ge$	$\gamma-Ge$	$SiO_2$ (Keatit)	2.0	2
AlP	AlP	$AlPO_4$	4.0	4
$LiAlSi$	$LiAlSi$	$NaAlSiO_4$	4.0	4
$LiGaGe$	$LiGaGe$	$KAlSiO_4$	4.0	4
$CrB_4$	$CrB_4$	$CaAl_4Si_2O_8$	7.0–7.5	8

Struktur gerade die Positionen der  $O^{2-}$ -Ionen des Spinells d.h. der Bindungselektronen des  $N_4$ -Tetraeders, nicht mit anderen Atomen besetzt sind. Diese Bereiche bleiben offen für die Gerüstelektronen vorbehalten.

Die Struktur der kubischen Laves-Phase  $MgCu_2$  kann aber auch als ein Bindungsmodell für Zintl-Phasen von NaTi-Typ verstanden werden. Ersetzt man die Na-Atome durch Mg-Atome, besetzt die Bindungsmitten der diamantartigen Ti-Teilstruktur mit Cu-Atomen und entfernt die Ti-Atome, erhält man die  $MgCu_2$ -Struktur.

In den Abbildungen 9a und 9d sind zwei erstaunlich ähnliche Gebilde gezeigt. Das erste ist die  $Al_{76}$ -Einheit mit dualen inneren  $(Li,Mg)_{40}$ -Polyeder in  $LiMgAl_2$ , in dessen Inneren Ikosaeder und Edshammar-Polyeder fehlgeordnet einander durchdringen<sup>[16, 55]</sup>. Analog könnte man (beinahe) auch die Struktur in Abbildung 9d beschreiben. Hier handelt es sich aber um ein neues ternäres Oxid –  $Bi_{22}Sr_{36}Al_{48}O_{141}$ <sup>[182]</sup> (gezeigt sind nur Kationenpositionen)!

Man findet viele derartige Korrelationen (vgl. Tabelle 4) auch wenn sie unter anderen Aspekten zusammengetragen wurden<sup>[161]</sup>, und man wird bei genauerer Betrachtung sicherlich noch mehr finden. Das Stadium der qualitativen Korrelationen kann aber nur durch quantitative experimentelle und theoretische Untersuchungen überwunden werden.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Familie der intermetallischen Phasen ist eine aufregende Klasse chemischer Verbindungen mit einem enormen Reichtum an geometrischen Formen und Ausprägungen der chemischen Bindung. Es gibt einige interessante neue Ansätze und Verfahren, um gerade ihre Elektronenstrukturen auch in der Sprache des Chemikers begreifbar zu machen.

Der Chemiker ist gewohnt, „die chemische Bindung zu sehen“. Ein reines Ensemble von Punkten als Atompositionen, so also, wie die Strukturbestimmung sie liefert, wird ihn unweigerlich dazu veranlassen, Linien einzuzichnen. Aber welche Linien sind diejenigen, die über andere Verknüpfungen erhaben sind? Welche sind wichtig? Durch die Brillen einzelner Chemiker (z. B. die Clusterbrille des Jubilars<sup>[4]</sup>) sind schon viele unterschiedliche Strukturierungen in ein und derselben Struktur sichtbar geworden. Dabei erkennt man dann unter Umständen Anordnungen und Zusammenhänge, die bereits in der Frühzeit der Strukturchemie geahnt worden sind<sup>[\*\*]</sup>. Die theoretischen Methoden sind in der letzten Zeit mit erfreulich guten Ansätzen und Ergebnissen in die Problemkreise von Phasenstabilitäten und Phasendiagrammen intermetallischer Phasen eingedrungen. Mit der Pseudopotentialtheorie und mit der COOP-Technik<sup>[8]</sup> sind uns heute erste Hilfsmittel an die Hand gegeben, um auch schwache Unterschiede in der chemischen Bindung, wie sie für intermetallische Phasen typisch sind, lokal zu analysieren. Wir können damit die Bedeutung unserer Hilfslinien in Strukturbildern berechnen. Über die Pseudopotentialtheorie ist es möglich, die wichtigen interatomaren Wechselwirkungen

[\*] „Da werden dann nur noch die Bindungen gezeigt, nicht mehr die Atome!“ (H. G. von Schnering anlässlich eines Vortrages zum 50. Todestag von E. Zintl)

[\*\*] „Mir als älterem Menschen fällt es leicht zuzugeben, daß es noch Ältere gibt, die auch schon gute Ideen hatten.“ (H. G. von Schnering)

über die Paarkorrelationsfunktion  $\Phi(\mathbf{R})$  gegeneinander abzuwägen.  $\Phi(\mathbf{R})$  ist geeignet, Nächste-Nachbarn-Diagramme zu berechnen und die dominierenden Korrelationen zu ermitteln. Eine genauere Analyse dieser Diagramme sollte in strukturchemischer Hinsicht wirklich interessant sein.

Daß die chemische Bindung in intermetallischen Phasen lokale oder wenigstens semilokale Aspekte hat, scheint mir aber noch zu wenig Beachtung gefunden zu haben. In einer Zeit der begeisterten „Verclusterung“ der Chemie, die von der fortlaufenden Entdeckung magischer Elektronenzahlen begleitet wird und in der der übergreifende Charakter chemischer Bindungsprinzipien über alle chemischen Stoffklassen expandiert, scheint Dalton dem Bertholletschen Regime der nichtstöchiometrischen Verbindungen abermals Land entrissen zu haben. Der präparative Chemiker jedenfalls ist, wie einst, der erste Pionier im Neuland. Seine Ergebnisse geben der Theorie immer neue Impulse für Veränderungen und Verbesserungen. Es ist zu wünschen, daß Experimentator und Theoretiker noch besser zueinander finden – die Vorzeichen dafür stehen jedenfalls gut. Im Bereich der intermetallischen Phasen kann tiefere Erkenntnis sicherlich nur durch die Interaktion beider erlangt werden.

*Ich möchte meinen Mitarbeitern danken für ihre zahlreichen Hinweise und Hilfen und auch für ihre große Tatkraft in einer Phase des Umzugs. Mein besonderer Dank gilt meiner Familie für ihre Geduld und Unterstützung.*

Eingegangen am 4. Februar 1991 [A 823]

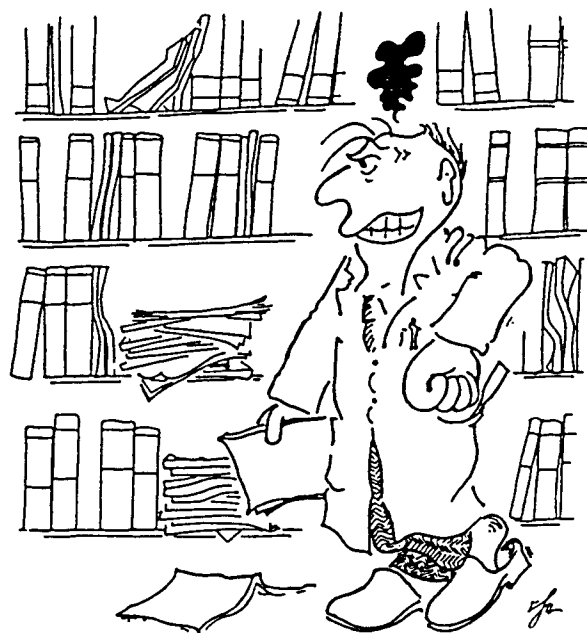
- [1] L. Gmelin: *Handbuch der theoretischen Chemie*, F. Varrentrapp, Frankfurt am Main 1817, Nachdruck: Springer, Berlin 1988.
- [2] J. H. Westbrook, *Metal. Trans.* A8 (1977) 1327.
- [3] Grundlegende Arbeiten: E. Zintl, G. Brauer, *Z. Phys. Chem. B* 20 (1933) 245; E. Zintl, *Angew. Chem.* 52 (1939) 1; W. Klemm: *FIAT-Review of German Science, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946, Anorganische Chemie Teil IV* 26, S. 103; W. Klemm, E. Hohmann: *Alkalisilicide, Alkaligermanide, ihre Darstellung und einige wichtige Eigenschaften, interner Bericht*, Universität Münster, Januar 1947; aktuelle Übersichten: H. Schäfer, B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* 3 (1981) 29; H. G. von Schnering, *Nova Acta Leopold.* n. 264 59 (1985) 165, zit. Lit.; H. G. von Schnering in A. L. Rheingold (Hrsg.): *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, Kap. 14; H. G. von Schnering, *Vortr. Rheinisch-Westfäl. Akad. Wiss. Nat.-Ing.-Wirtschaftswiss.* 325 (1984) 7; H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 1, zit. Lit.
- [4] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33, zit. Lit.
- [5] Zur (8 – N)-Regel, die im Unterschied zur Oktettregel die Zahl der Bindungen des Atoms berücksichtigt, siehe W. Klemm, *Trab. Reun. Int. Re-act. Solidos 3rd* 1956 1 (1957) 447; E. Mooser, W. B. Pearson, *Phys. Rev.* 101 (1956) 1608; W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* 1959, 329; E. Mooser, W. B. Pearson, *Prog. Semicond.* 5 (1960) 103; E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 313 (1961) 90; W. Klemm: *Festkörperprobleme*, Vieweg, Braunschweig, 1963; Elektronenregeln für Polyeder: K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1, 67; B. K. Teo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1362; *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1251; B. K. Teo, N. J. A. Sloane, *ibid.* 24 (1985) 4545; N. J. A. Sloane, B. K. Teo, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 6520; B. K. Teo, H. Zhang, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 414; *Inorg. Chim. Acta* 144 (1988) 173; D. M. P. Mingos, J. Hawes, *Struct. Bonding (Berlin)* 63 (1985) 1; D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *ibid.* 68 (1987) 29; D. M. P. Mingos, L. Zhenyang, *ibid.* 71 (1989) 1.
- [6] D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 464.
- [7] R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnering, M. C. Böhm, *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 51.
- [8] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3528.
- [9] R. Hoffmann: *Solids and Surfaces. A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers, New York 1989; *Angew. Chem.* 99 (1987) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 846.
- [10] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. London A* 366 (1979) 23; M.-H. Whangbo, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 95.
- [11] V. Heine, D. Weaire, *Solid State Phys.* 24 (1970) 247.
- [12] J. Hafner: „From Hamiltonians to Phase Diagrams“, *Solid State Sciences* 70, Springer, Berlin 1987, zit. Lit.
- [13] J. K. Burdett, S. Lee, T. J. McLarnan, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3083.
- [14] E. Parthé: *Cristallochimie des Structures Tétraédriques*, Gordon and Breach, Paris 1972.
- [15] R. Nesper, H. G. von Schnering, *TMPM Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 32 (1983) 195.
- [16] R. Nesper, *Jahrb. Akad. Wiss. Göttingen* 1989, 15.
- [17] P. Villars, L. D. Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH 44073, USA 1985.
- [18] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker: *Binary Alloy Phase Systems*, American Society for Metals, Metals Park, OH 44073, USA 1986.
- [19] W. B. Pearson, *J. Less-Common Met.* 109 (1985) L3.
- [20] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- [21] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* 35 (1926) 313.
- [22] W. Ekman, *Z. Phys. Chem. B* 12 (1931) 57.
- [23] K. Schubert: *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Springer, Berlin 1964.
- [24] W. B. Pearson: *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley, New York 1972.
- [25] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1990.
- [26] S. Andersson, B. G. Hyde: *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York 1989.
- [27] E. Hellner, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1971, 227.
- [28] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 295 (1980) 553.
- [29] A. Landé, *Z. Phys.* 191 (1920) 1.
- [30] J. A. Wasastjerna, *Commentat. Phys.-Math. II* (1924), Beitrag Nr. 7.
- [31] V. M. Goldschmidt, *Skr. Nor. Vidensk. Akad. Kl. 1, Mat.-Naturvidensk. Kl. 2* (1926).
- [32] V. M. Goldschmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 60 (1927) 1294.
- [33] A. Simon, *Angew. Chem.* 100 (1988) 164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 159.
- [34] T. P. Martin, *Angew. Chem.* 98 (1986) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 197.
- [35] T. P. Martin, *Chem. Phys. Lett.* 172 (1990) 209; *ibid.* 176 (1991) 343.
- [36] J. St. John, A. N. Bloch, *Phys. Rev. Lett.* 33 (1974) 1095.
- [37] A. Zunger, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 41 (1978) 53.
- [38] A. Zunger, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 5839.
- [39] J. C. Phillips, *Solid State Commun.* 22 (1977) 549.
- [40] J. K. Burdett, G. D. Price, S. L. Price, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 2903.
- [41] J. K. Burdett, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 450.
- [42] J. K. Burdett, S. Lee, W. C. Sha, *Croat. Chem. Acta* 57 (1984) 1193.
- [43] J. K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1984) 173.
- [44] J. K. Burdett, *Chem. Rev.* 88 (1988) 3.
- [45] D. G. Pettifor, *Solid State Commun.* 51 (1984) 37.
- [46] P. Villars, *J. Less-Common Met.* 119 (1986) 175.
- [47] P. Villars, K. Giergis, F. Hulliger, *Solid State Commun.* 42 (1982) 89.
- [48] J. Donohue: *The Structures of the Elements*, Wiley, New York 1972.
- [49] X. G. Gong, G. L. Chiarotti, M. Parrinello, E. Tosatti, unveröffentlicht.
- [50] J.-O. Bovin, *Angew. Chem.* 100 (1988) 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 555.
- [51] H. G. von Schnering, R. Nesper, unveröffentlicht.
- [52] J. S. Kasper, B. W. Roberts, *Phys. Rev.* 101 (1956) 537.
- [53] P. Schobinger-Papamantellos, P. Fischer, *Naturwissenschaften* 57 (1970) 128.
- [54] E. Schürmann, *Gießereiforschung* 32 (1980) 167.
- [55] R. Nesper, *Habilitationsschrift*, Universität Stuttgart 1988.
- [56] H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [57] A. Simon, H. Borrmann, H. Craubner, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 507.
- [58] W. May, *Dissertation*, Universität Münster 1978.
- [59] H. G. von Schnering, W. May, T. Chattopadhyay, unveröffentlicht.
- [60] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 183.
- [61] A. J. Bradley, J. Thewlis, *Proc. R. Soc. London A* 115 (1927) 25.
- [62] O. Greis, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 38 (1990) 1346.
- [63] E. Hellner, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 703.
- [64] R. Nesper, H. G. von Schnering, *J. Solid State Chem.* 70 (1987) 48.
- [65] R. Nesper, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [66] A. Grüttner, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1982.
- [67] W. Uhl, M. Layh, A. Vester, J. Wagner, Vortrag auf der *Chemiedozenten-tagung*, Duisburg 1991.
- [68] E. Schürmann, H.-J. Voss, *Gießereiforschung* 33 (1981) 47.
- [69] B. Chabot, K. Cenual, E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sect. A* 37 (1980) 6.
- [70] R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnering, M. C. Böhm, *Z. Naturforsch. A* 41 (1986) 1267; R. Ramirez, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1986.

- [71] R. Nesper, unveröffentlicht.
- [72] G. Mair, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1984.
- [73] G. Mair, R. Nesper, H. G. von Schnering, *J. Solid State Chem.* 75 (1987) 30.
- [74] R. G. Ling, C. Belin, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 1101.
- [75] U. Frank-Cordier, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 119.
- [76] M. Tillard-Charbonel, C. Belin, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* 306 (1988) 1161.
- [77] C. Belin, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 1339.
- [78] K. Frank, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 119.
- [79] G. Bruzzone, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 1206.
- [80] G. S. Smith, Q. Johnson, D. H. Wood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 554.
- [81] B. Predel, D. W. Stein, *J. Less-Common Met.* 18 (1969) 203.
- [82] G. S. Smith, K. F. Mucker, Q. Johnson, D. H. Wood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 549.
- [83] K. Schubert, F. Gauzzi, K. Frank, *Z. Metallkd.* 54 (1963) 422.
- [84] J. K. Burdett, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7207.
- [85] R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* 20 (1990) 1.
- [86] R. Nesper, *Angew. Chem.* 101 (1989) 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 58.
- [87] K. H. Vogel, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1990.
- [88] C. Belin, R. G. Ling, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. 2* 294 (1982) 1083.
- [89] J. V. Florio, R. E. Rundle, A. I. Snow, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 449.
- [90] F. Laves in J. H. Westbrook (Hrsg.): *Intermetallic Compounds*, Wiley, New York 1967 (Nachdruck: Krieger, New York 1977), S. 129.
- [91] A. Simon, *Angew. Chem.* 95 (1983) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 96.
- [92] Y. Komura, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 770.
- [93] Y. Komura, Y. Kitano, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 2496.
- [94] Y. Komura, K. Tokunaga, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 1548.
- [95] Y. Komura, Y. Kitano, *XVth Congr. Int. Union Crystallogr.* (Bordeaux 1990), Abstr. PS 11.01.09.
- [96] R. Nesper, G. J. Miller, unveröffentlicht.
- [97] R. Haydock, R. L. Johannes, *J. Phys. F* 5 (1975) 2055.
- [98] J. Karle, *Angew. Chem.* 98 (1986) 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 614.
- [99] H. Hauptmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 603.
- [100] S. Samson, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 401.
- [101] S. Samson, *Nature (London)* 195 (1962) 259.
- [102] S. Samson, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 526.
- [103] P. I. Kripyakewitsch: *Strukturtypen der Intermetallischen Phasen*, Verlag Nauka, Moskau 1977.
- [104] B. Mandelbrot: *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York 1982.
- [105] H. Genz: *Symmetrie – Bauplan der Natur*, Piper 1987.
- [106] L. Pauling in M. V. Jarić, D. Gratijs (Hrsg.): *Aperiodicity and Order*, Academic Press, San Diego 1989, S. 137.
- [107] Ein vielfach verzwilligter Kristall erzeugt, ebenso wie eine Pulverprobe, nicht mehr und nicht weniger Bragg-Reflexe als der zugehörige Einkristall. Die große, mit steigender Auflösung zunehmende Zahl scharfer Reflexe bei Quasikristallen belegt, daß ein anderes als ein dreidimensionales translatorisches Wachstumsgesetz vorliegen muß. Alle diese Reflexe lassen sich sechsdimensional – mit sechs natürlichen Zahlen – indizieren, nicht jedoch mit drei Koeffizienten. Man weiß allerdings nicht, ob eine chemische Ikosaeder-Verzwilligung (vgl. Abschnitt 6.2) von zwölf oder mehr sehr kleinen Strukturdomänen nicht auch eine adäquate Beschreibung der Struktur von Quasikristallen ergäbe. Bei dieser Verzwilligung wäre dann aber die dreidimensionale Translationssymmetrie verloren gegangen.
- [108] R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* 10 (1974) 266.
- [109] A. L. Mackay, *Physica A* 114 (1982) 609, zit. Lit.
- [110] S. Andersson, R. Nesper, H. G. von Schnering: *Seminar über Quasikristalle*, Öland, Schweden 1989, unveröffentlicht.
- [111] A. L. Mackay, *J. Microsc. (Oxford)* 146 (1987) 233.
- [112] K. H. Kuo, *J. Less-Common Met.* 163 (1990) 9, zit. Lit.
- [113] W. Steurer, *Phase Transitions* 16/17 (1989) 181.
- [114] P. Guyot, M. Audier, R. Lequette, *J. Phys. (Les Ulis Fr.)* 47 (1986) C3–389.
- [115] E. A. Stern, Y. Ma, C. E. Bouldin, *J. Phys. (Les Ulis Fr.)* 47 (1986) C3–371.
- [116] J. M. Dubois, C. Janot, M. de Boissieu, *Quasicryst. Mater. Proc. I.L.L./CODEST Workshop* 1988, 97.
- [117] R. Belissent, F. Bouree-Vigneron, P. Sainfort, *J. Phys. (Les Ulis Fr.)* 47 (1986) C3–361.
- [118] P. Sainfort, B. Dubost, *J. Phys. (Les Ulis Fr.)*, 47 (1986) C3–321.
- [119] V. V. Rao, T. R. Anantharaman, *Phase Transitions* 16/17 (1989) 609.
- [120] L. X. He, X. Z. Li, Z. Zhang, K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1116.
- [121] H. Chen, D. Li, K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1645.
- [122] N. Wang, H. Chen, K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1010.
- [123] A. P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama, T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988) 322.
- [124] L. X. He, Y. K. Wu, K. H. Kuo, *J. Mater. Sci.* 7 (1988) 1284.
- [125] A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM (Jpn.)* 30 (1989) 463.
- [126] A. P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama, T. Masumoto, *Philos. Mag. Lett.* 61 (1990) 9.
- [127] C. L. Henley, V. Elser, *Philos. Mag.* B 53 (1986) L59.
- [128] Die hier verwendete Pearson-Symbolik zur Beschreibung von Strukturen besteht aus den drei Teilen I, M und n. I bezeichnet das Kristallsystem (c = kubisch; h = trigonal, hexagonal; t = tetragonal; o = orthorhombisch; m = monoklin; a = triklin („anorthic“)), M den Bravais-Typ (P = primitiv; I = innenzentriert; F = flächenzentriert; R = rhomboedrisch; A, B, C = einfach flächenzentriert) und n die Zahl der Atome in der zugehörigen Elementarzelle.
- [129] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [130] J. B. Hendrickson, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1286.
- [131] T. Hahn (Hrsg.): *International Tables of Crystallography, Vol. A*, Reidel, Dordrecht, Holland 1983.
- [132] G. Voronoi, *Crelle's Journal* 98 (1908) 134, 138.
- [133] P. G. L. Dirichlet, *Crelle's Journal* 40 (1850) 209.
- [134] F. L. Carter, *Acta Crystallogr.* 34 (1978) 2962.
- [135] R. Nesper, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [136] W. Fischer, E. Koch, *Z. Kristallogr.* 153 (1980) 255.
- [137] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [138] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 103 (1991) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 409.
- [139] W. B. Pearson, *Philos. Trans. R. Soc. London* 298 (1980) 39.
- [140] K. Schubert, *J. Less-Common Met.* 18 (1969) 203.
- [141] K. Schubert, *MATCH* 13 (1982) 75, 113.
- [142] K. Schubert, *Z. Kristallogr.* 165 (1983) 23.
- [143] K. Schubert, *Z. Metallkd.* 77 (1986) 721.
- [144] K. Schubert, *Z. Metallkd.* 80 (1989) 783.
- [145] L. Pauling, *Proc. Natl. Akad. Sci. USA* 72 (1975) 4200.
- [146] L. Pauling, *J. Solid State Chem.* 54 (1984) 297.
- [147] L. Pauling, Z. S. Herman: *Modelling of Structure and Properties of Molecules*, Horwood, New York 1987, S. 5.
- [148] F. L. Carter, *NBS Spec. Publ.* 496 (1978) 763 („A valence bond test for the validity of intermetallic and semiconducting structures“).
- [149] V. Heine, J. Samson, *J. Phys. F* 13 (1983) 2155.
- [150] A. Bieber, F. Gautier, *Acta Metall.* 34 (1986) 2291.
- [151] W. Biltz: *Raumchemie der festen Stoffe*, L. Voss, Leipzig 1934.
- [152] S. R. Nagel, J. Tauc, *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 380.
- [153] V. N. Novikow, *Phys. Lett. A* 104 (1984) 103.
- [154] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [155] E. an Zen, *Am. Mineral.* 41 (1956) 523.
- [156] N. E. Christensen, S. Sathpathy, unveröffentlicht.
- [157] H. G. von Schnering, persönliche Mitteilung.
- [158] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 355 (1967) 295.
- [159] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 339 (1965) 155.
- [160] H. Nohl, O. K. Andersen, *Supercond. d-f-Band Met. Proc. Conf.* 4th 1982, 161.
- [161] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Struct. Bonding (Berlin)* 61 (1985) 77.
- [162] S. Andersson, *Angew. Chem.* 95 (1983) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 69.
- [163] E. Parthé, B. Chabot in K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 6*, North-Holland, Amsterdam 1984, S. 113.
- [164] K. Cenzual, E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sect. C* 40 (1984) 1127.
- [165] E. Parthé, B. Chabot, K. Cenzual, *Chimia* 39 (1985) 164.
- [166] E. Parthé: *Elements of Inorganic Structural Chemistry*, Pöge, Leipzig 1990.
- [167] R. Hoffmann, C. Zheng, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4175.
- [168] C. Zheng, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 292.
- [169] K. R. Andress, E. Albertini, *Z. Metallkd.* 27 (1935) 126.
- [170] Z. Ban, M. Sikirica, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 594.
- [171] W. Assmus, M. Herrmann, U. Rauchschwalbe, S. Regel, W. Lieke, H. Spille, S. Horn, G. Weber, F. Steglich, G. Cordier, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 469.
- [172] A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 141.
- [173] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1059.
- [174] R. Nesper, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [175] F. Bertaut, *J. Phys. Radium* 13 (1952) 499.
- [176] F. Bertaut, *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978) 97.
- [177] J. H. Westbrook (Hrsg.): *Intermetallic Compounds*, Wiley, New York 1967; Nachdruck: Krieger, New York 1977.
- [178] A. F. Westgren, *Angew. Chem.* 45 (1932) 33.
- [179] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* 35 (1926) 295, 303.
- [180] K. Kisho, J. O. Brittain, *J. Phys. Chem. Solids* 40 (1979) 933.
- [181] K.-F. Tebbe, H. G. von Schnering, B. Rüter, G. Rabeneck, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 600.
- [182] A. Popp, H. G. von Schnering, *Jahresb. Max-Planck-Inst. Festkörperforschung* 1989, I-88; A. Popp, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1990.
- [183] W. Tremel, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 124.

- [184] O.K. Andersen, O. Jepsen, D. Glötzl, „Highlights in Condensed Matter Theory“, *Proc. Int. Sch. Phys. Enrico Fermi 89th 1985* (1985) 59.  
 [185] N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 6145.  
 [186] N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 207.  
 [187] F. Haber, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **13** (1911) 1117, 1128.  
 [188] E. Wigner, F. Seitz, *Phys. Rev.* **43** (1933) 804.  
 [189] E.D. Levine, E.J. Rapperport, *Trans. Metall. Soc. AIME* **227** (1963) 1204.  
 [190] E. Schürmann, H.-J. Voss, *Gießereiforschung* **33** (1981) 47.  
 [191] B. Predel, K. Hülse, *Z. Metallkd.* **69** (1978) 690.  
 [192] E. Schürmann, *Gießereiforschung* **29** (1977) 107.

- [193] C. Suryanarayana, S.K. Tiwari, T.R. Anantharaman, *Z. Metallkd.* **69** (1978) 155.  
 [194] K. Taketoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **10** (1971) 1311.  
 [195] G. Bergmann, J.L.T. Waugh, L. Pauling, *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 254.  
 [196] S. Samson, K. Gordon, *Acta Crystallogr. Sect. B* **24** (1968) 1004.  
 [197] K. Frank, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **20** (1970) 215.  
 [198] K. Schubert, K. Frank, R. Gohle, A. Maldonado, H.G. Meissner, A. Raman, W. Rossteutscher, *Naturwissenschaften* **50** (1963) 41.  
 [199] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **5** (1903) 219; *Angew. Chem.* **17** (1904) 260.

## WUT ZUR LÜ KE



**Hat schon wieder ein anderer die Angewandte?  
 Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos auf dem  
 neuesten Stand mit einem persönlichen  
 Abonnement!**

**Anruf oder Fax genügt**



Tel. (06201) 602216, Fax (06201) 602328  
 Postfach 101161, D-6940 Weinheim