

1 Einleitung

Seit über 6000 Jahren^[2] nutzt die Menschheit die speziellen Eigenschaften der Metalle, ihrer Legierungen und Verbindungen, wie z. B. Härte (Werkzeugen und Waffen), Leitfähigkeit (elektronische Bauteile), Farbe und Glanz (Schmuck). Sehr lange Zeit wurden diese Eigenschaften als gegeben hingenommen und erst durch die Entwicklung der Elektronentheorie im Jahr 1909 durch H. A. Lorentz^[3] wurde ein systematisches Hinterfragen der Herkunft der Eigenschaften möglich.

Da die Eigenschaften eines Materials mit dessen atomarer Struktur verbunden sind, beschäftigen sich Wissenschaftler verschiedener Disziplinen intensiv mit der Frage, was die Metalle und intermetallischen Verbindungen in ihrem Innersten zusammenhält und somit die physikalischen Eigenschaften bestimmt. Im Laufe der Zeit wurden verschiedenste Konzepte entwickelt, von denen die wichtigsten im Folgenden kurz genannt werden.

Die Theorie des freien Elektronengases in Metallen wurde von H. A. Lorentz entwickelt und stellte die erste Erklärung für die metallische Leitfähigkeit dar. Demnach werden die Atome eines Metalles durch die Coulomb-Wechselwirkungen der negativ geladenen Elektronen und positiv geladenen Atomrümpfe zusammengehalten. Da damals der atomare Aufbau der Kristalle noch nicht bewiesen war – die dazu nötigen Kenntnisse über die Natur der Röntgenstrahlung wurden erst 1912 von W. Friedrich, P. Knipping und M. F. T. von Laue^[4] erarbeitet – stellte sich auch nicht die Frage nach der Kristallstruktur der Metalle.

In den folgenden Jahrzehnten wurden zahlreiche Metalle und intermetallische Verbindungen röntgenographisch charakterisiert, d. h. es wurden zunehmend Daten bezüglich der atomaren Struktur dieser Verbindungen zugänglich. Basierend auf diesem Wissen wurde 1926 von W. Hume-Rothery^[5] die sogenannte Valenzelektronen-Konzentrations-Regel aufgestellt und bis 1931 durch A. F. Westgren und G. Phragmén^[6-8] sowie W. Ekman^[9] erweitert. Demnach bilden intermetallische Verbindungen bestimmte Kristallstrukturen wie z. B. die des γ -Messings aus, wenn die Zahl der Valenzelektronen pro Atom charakteristische Werte annimmt.

Im Jahre 1932 wurde mit der strukturellen Charakterisierung des NaTl durch E. Zintl^[10] eine intermetallische Verbindung aufgefunden, die der vorstehenden Valenzelektronen-Konzentrations-Regel widersprach. Durch weitere Arbeiten wurde von E. Zintl^[11-13] das Konzept des Elektronenübertrages und der Ausbildung kovalenter Bindungen in der Anionen-Teilstruktur der Verbindung aufgebaut und bis 1963 von W. Klemm und E. Busmann^[14,15] erweitert. Demnach stellt die elektropositivere Komponente ihre Valenzelektronen der elektronega-

tiveren Komponente zur Verfügung, und diese bildet dann ein-, zwei- oder dreidimensionale kovalente Baugruppen oder Netzwerke aus. Diese entsprechen in ihrer Struktur der von Elementen mit der gleichen Valenzelektronenzahl und erfüllen somit die $(8 - N)$ -Regel^[16]. Das Konzept wurde von H. Schäfer^[17] erweitert, so dass auch Verbindungen hinzu zu zählen sind, bei denen in der Anionen-Teilstruktur die gleiche Bindigkeit, jedoch nicht die räumliche Anordnung wie im entsprechenden Element vorliegt. Dieses sehr erfolgreiche Konzept beschreibt vor allem die Strukturen der Verbindungen mit großer Elektronegativitäts-Differenz der konstituierenden Elemente. Aufgrund der ionischen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen-Teilstruktur sind diese Verbindungen halbleitend^[18].

Ebenfalls in den 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts beschäftigten sich F. Laves^[19,20] und E. Zintl^[21] mit einer Reihe von Verbindungen, die entweder im $MgCu_2$ -, $MgNi_2$ - oder $MgZn_2$ -Typ kristallisieren, den sogenannten Laves-Phasen. Bei diesen spielt im Gegensatz zu den Hume-Rothery- und Zintl-Phasen nicht die Valenzelektronen-Konzentration oder die Elektronegativitäts-Differenz, sondern das Radienverhältnis der beteiligten Atome eine entscheidende Rolle.

Weitere Modelle zur Klassifizierung intermetallischer Verbindungen wurden 1960 von L. Pauling (Theorie der asynchronen Resonanz^[22,23]), 1964 von K. Schubert (Ortskorrelationsmodell^[24,25]) sowie 1972 von W. B. Pearson (Nachbarschaftsdiagramme^[26]) entwickelt. Daneben gibt es noch eine Vielzahl weiterer Konzepte, von denen z. B. die der interstitiellen Elektronen (1988, R. P. Messmer, R. C. Tatar und C. L. Briant^[27]) oder der Frank-Kasper-Phasen (1958, F. C. Frank, J. S. Kasper^[28,29]) genannt seien.

Die große Anzahl an sehr unterschiedlichen Konzepten zeigt bereits, dass trotz der intensiven Bemühungen noch kein allgemein gültiges Konzept zum Verständnis der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen zur Verfügung steht. Zudem können aus den Konzepten, mit Ausnahme des Zintl-Konzeptes, nur unzureichende Erkenntnisse bezüglich der chemischen Bindung in Metallen und intermetallischen Verbindungen gewonnen werden. Dies führt bei der Strukturbeschreibung intermetallischer Verbindungen zu einem großen Maß an Willkür, wie Abbildung 1-1 beispielhaft für die Kristallstruktur des $CuAl_2$ -Typs, als einen Vertreter der AB_2 -Verbindungen, zeigt.

Die Anordnung der Atome in dieser Struktur wird in der Literatur sehr unterschiedlich interpretiert. Je nachdem welche Brille^[30] zur Betrachtung der Struktur aufgesetzt wird, wird die Struktur als Anordnung von Tetraedersternen^[24,31,32], gestapelten und gegeneinander verdreh-

ten $3^2.4.3.4$ -Netzen^[26], sich durchdringenden graphitartigen 6^3 -Netzen^[33] oder als zu Säulen verknüpfte quadratische Antiprismen^[24] beschrieben.

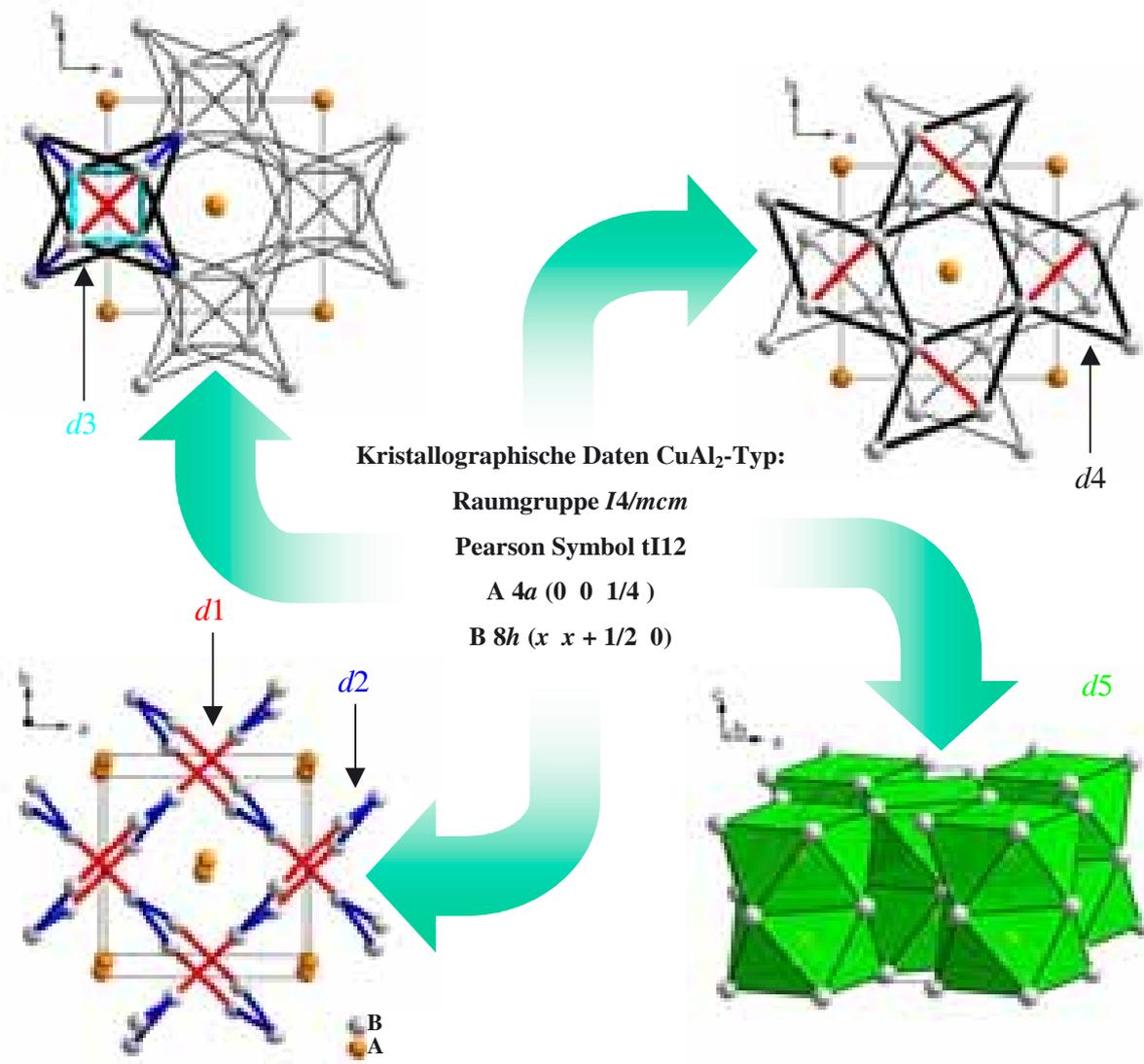


Abbildung 1-1: Unterschiedliche Darstellungen des CuAl₂-Typs.

Diese unterschiedlichen Beschreibungen folgen aus einer verschiedenen Gewichtung der Wechselwirkungen in der Struktur und sind rein intuitiv bzw. basieren auf der Verknüpfung der Atome entlang der kürzesten Abstände (B-B: $d1 < d2 < d3 < d4$; A-B: $d5$; A-A: $d6$). Bei der Betrachtung der Abbildung sind zunächst einmal alle vier Interpretationen der kristallographischen Daten gleich bedeutend. Keine der Darstellungen ist durch experimentelle Fakten belegt, und somit verschwimmen bei der Strukturdarstellung die Grenzen zwischen Kunst und Wissenschaft.

Was daraus resultieren kann, zeigt ein Beispiel aus der Kunst: In Abbildung 1-2 ist der Eiffelturm in verschiedenen künstlerischen Darstellungen gezeigt^[34-38].



Abbildung 1-2: Einige künstlerische Darstellungen des Eiffelturms.

Ist es hier noch möglich, den konstruktiven Aufbau des Turms aus den unterschiedlichen Interpretationen zu rekonstruieren?

Wenn man ehrlich ist, wohl eher nicht. Bereits bei der Frage der Anzahl der Stützpfeiler muss man sich zwischen zwei und drei entscheiden, die richtige Anzahl von vier ist in keiner Darstellung enthalten. Noch schwieriger wird es bei der Größe des Turmes. Hier gibt es zwei sehr unterschiedliche Standpunkte: Schaffen es die Bremer Stadtmusikanten, fast die Spitze des Turmes zu erreichen? Oder ist der Turm doch so hoch, dass Menschen daneben wie Ameisen aussehen? Die Probleme setzten sich fort, will man etwas über die zugrunde liegende Konstruktion, die Farbe des Turmes usw. erfahren.

Im übertragenen Sinne tritt die gleiche Situation bei den Strukturbeschreibungen, speziell derjenigen der intermetallischen Verbindungen, auf. Die relevante Bindungsinformation wird durch die nicht auf Tatsachen basierenden Strukturdarstellungen verdeckt. Das bedeutet nicht, dass es grundsätzlich falsch ist, eine Ansammlung von Atomen mit einer auf ein spezielles Problem fokussierten Brille (vgl. oben) zu betrachten. Zu unserem Verständnis der chemischen Bindung hingegen trägt es nur selten bei.

Um die relevanten Baueinheiten im CuAl_2 -Typ zu ermitteln wurden die intermetallischen AB_2 -Verbindungen CuAl_2 , MnSn_2 , FeSn_2 , CoSn_2 , TiSb_2 und VSb_2 als Studienobjekte gewählt, die isostrukturell im CuAl_2 -Typ kristallisieren. Die Wahl fiel auf diese einfache tetragonale Struktur, da sie nur drei freie Parameter – die Längen der Achsen a und c sowie einen freien Parameter (Ortsparameter x der Lage $8h$) – besitzt und es über 100 bekannte Vertreter gibt, die ternären Verbindungen eingeschlossen^[39,40]. Die räumliche Anordnung der Atome wird durch die Raumgruppe $I4/mcm$ beschrieben, wobei die A-Atome die Lage $4a$ und die B-Atome die Lage $8h$ besetzen.

Vom Molekülkristall $(\text{CH}_4)_\text{H}_2$ ^[41] über Salze BaC_4O_4 ^[42] und ionisch/kovalent aufgebaute Festkörper, BaTe_2 ^[43] und SrS_2 ^[44,45], die dem Zintl-Konzept folgen, bis hin zu vielen intermetallischen Verbindungen^[39] wird der CuAl_2 -Strukturtyp verwirklicht. Unter Druck wird von den Elementen Antimon und Bismut^[46] eine dem CuAl_2 -Typ eng verwandte, modulierte Struktur ausgebildet. Anhand dieser Beispiele zeigt sich bereits, welchen weiten Bereich der drei Haupteinflussfaktoren Radienverhältnis (r_A/r_B), Elektronegativitäts-Differenz (ΔEN) und Valenzelektronen-Konzentration (VEK) die Verbindungen mit der Struktur des CuAl_2 -Typs umfassen. Diese Vielfalt an Verbindungsklassen lässt erwarten, dass trotz gleichem Strukturtyp sehr unterschiedliche Bindungsverhältnisse vorliegen. Ein weiterer Grund für die Wahl des CuAl_2 -Typs liegt in der großen Verbreitung der enthaltenen topologischen Baueinheiten bei den Strukturen der intermetallischen Phasen. So kommt sowohl das quadratische Antiprisma als auch das $3^2.4.3.4$ -Netz in zahlreichen Strukturtypen mit vielen Vertretern vor (vgl. K. Schubert^[24] und P. I. Kripyakevich^[47]).

Wie können aber die relevanten Baueinheiten in intermetallischen Verbindungen ermittelt werden? Diese Arbeit zeigt in den folgenden Kapiteln experimentelle sowie quantenchemische Methoden auf, mit denen die chemische Bindung in intermetallischen Verbindungen erfasst und charakterisiert werden kann. Basierend auf diesen Daten kann anschließend eine Entscheidung getroffen werden, welche Darstellung am geeignetsten ist, um die chemische Bindung in den Verbindungen zu veranschaulichen. Somit wird der Weg zu neuen Konzepten durch das Herausfiltern der relevanten Daten geebnet.