

Synthese, Strukturverhalten und Valenzzustände der anorganischen Materie im Bereich hoher und höchster Drücke*

Eine Betrachtung zur Erweiterung der Kristallchemie von A. NEUHAUS
Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn

I. Allgemeines

Die Bemühungen zur Kenntnis und Beherrschung der Synthesebedingungen und des Strukturverhaltens der kristallisierten Materie beschränkten sich, bis vor wenigen Jahren, im wesentlichen auf die systematische Variation von Chemiesystem und Temperatur als Zustands- und reaktionsbestimmende Faktoren. Nur zögernd und spärlich ist der *Druck* als *freie*, der Temperatur gleichwertige Zustandsvariable einbezogen worden. Das gilt weitgehend selbst für die Hydrothermal-synthese, die sich zwar grundsätzlich des Drucks als Zustandsgröße bediente, im allgemeinen aber doch auf das Studium des Temperaturverhaltens einer vorgegebenen chemischen Verbindung bei konstant gehaltenem und überdies nur sehr mäßigem (bis einige 100 at)

Druck beschränkt blieb. Erst die in den letzten etwa zehn Jahren entwickelten Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (H-H-Verfahren) haben – basierend auf den schon früh begonnenen systematischen Druck-Zustandsarbeiten von P. W. BRIDGMAN^{1,2} – in breiter Front auch den *Druck als Zustandsvariable systematisch einbezogen* und damit endgültig den Zugang geöffnet zur *vollen Vielfalt* der Phasen-, Struktur- und Reaktionsmöglichkeiten der Materie. Diese neuen Arbeits-

* Vortrag, gehalten auf dem Symposium «Hochdrucktechnik in der Chemie», veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 25./26. Oktober in Zürich.

¹ P. W. BRIDGMAN, *The Physics of High Pressures*, Bell & Sons, London 1949 und 1952.

² P. W. BRIDGMAN, *Rev. Mod. Physics* 18 (1946) 1.

Tabelle 1. Ausgewählte Beispiele von Drucktransformationen und K-Zahl-Wechseln

[] = K-Zahl

Normaldruckphase			Transformationsdrucke und -temperaturen	Hochdruckphase		
1) C	(Graphit)	[3]	$\xrightarrow{\sim 50 \text{ kbar} / \sim 1200^\circ\text{C}}$	C	[4]	Diamant
BN	(hexagonal)	[3]	$\xrightarrow{\sim 60 \text{ kbar} / \sim 1300^\circ\text{C}}$	BN	[4]	Diamanttyp
2) Ge	(D-Typ)	[4]	$\xrightarrow{\sim 120 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	Ge	[6]	} Snweiß-Typ
GaSb	(D-Typ)	[4]	$\xrightarrow{\sim 90 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	GaSb	[6]	
CdTe	(D-Typ)	[4]	$\xrightarrow{\sim 10 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	CdTe	[6]	} NaCl-Typ
AgI	(kubisch-hexagonal)	[4]	$\xrightarrow{\sim 4 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	AgI	[6]	
SiO ₂	(Coesit — Quarz)	[4]	$\xrightarrow[1000 \text{ bis } 1400^\circ\text{C}]{100 \text{ bis } 160 \text{ kbar}}$	SiO ₂ (Stishowit)	[6]	Rutil-Typ
3) KBr		[6]	$\xrightarrow{\sim 20 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	KBr	[8]	(CsCl-Typ)
AgBr		[6]	$\xrightarrow{\sim 83 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	AgBr	[8]	(CsCl-Typ)
MnF ₂	(Rutiltyp)	[6]	$\xrightarrow{\sim 14 \text{ kbar} / 500^\circ\text{C}}$	MnF ₂	[8]	(CaF ₂ -Typ)
4) Cs (II)	[8]	} kubisch innenzentriert	$\xrightarrow{\sim 42 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	Cs (III)	[12]	} kubisch flächenzentriert
Ba (II)	[8]		$\xrightarrow{\sim 59 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	Ba (III)	[12]	
α -Fe	[8]		$\xrightarrow{\sim 130 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	γ -Fe	[12]	
TiCl	[8]		$\xrightarrow{\sim 200 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	TiCl	[12] ?	
Sn (weiß)	[6]		$\xrightarrow{\sim 31 \text{ kbar} / 307^\circ\text{C}}$	Sn	[12] ?	
5) MgGeO ₃	(Pyroxentyp)	[6 + 4]	$\xrightarrow[\Delta V \sim 15\%]{\sim 25 \text{ kbar}}$	MgGeO ₃	(Korundtyp)	[6 + 6]
Al ₂ SiO ₅	(Sillimanit)	[6 + 4 + 4]	$\xrightarrow[\sim 1000^\circ\text{C}]{\sim 17 \text{ kbar}}$	Al ₂ SiO ₅	(Kyanit)	[6 + 6 + 4]

verfahren haben bereits in wenigen Jahren zu reichen neuen Ergebnissen geführt³⁻⁶.

Im folgenden wird der Versuch gemacht, als wesentlichen Teil dieser vielfältigen neuen Befunde, insbesondere das *Zustandsverhalten*, das *Strukturverhalten* und die *Valenzzustände* der anorganischen Materie bei hohen und höchsten Drucken in knapper Übersicht darzustellen. Das geschieht zweckmäßig nach den Ordnungsprinzipien der Kristallchemie.

Als hohe bzw. höchste Drucke werden konventionell Drucke (P) > 1000 bar (= 1 kbar) bzw. P > 100 000 bar (= 100 kbar) bezeichnet. Hierbei ist grundsätzlich zu unterscheiden zwischen statischen und dynamischen Drucken (Stoßwellen, Schockwellen). Die statischen Drucke erreichen zurzeit einige 100 kbar, bei Temperaturen bis $\sim 4000^\circ\text{K}$ und Reaktionszeiten von Stunden bis herab zu einigen Millisekunden (msec). Die dynamischen Drucke erreichen zurzeit einige Megabar (= einige 1000 kbar) bei Reaktionszeiten von einigen μsec (Näheres vgl. z. B.⁷⁻⁸; dgl.⁴, S. 200).

II. Allgemeines zum Druckkoordinationsverhalten der Kristalle (Druckkoordinationsregel)

Um mit den hier interessierenden Phasenbildungen und ihren Struktur- und Valenzeigenschaften, in Abhängigkeit vom Reaktionsdruck, näher bekanntzumachen, sind in Tabelle 1 einige charakteristische Beispiele von Druckphasen und Druckstrukturwechseln zusammengestellt worden (Angaben nach³⁻⁶).

³ *Progress in Very High Pressure Research*, Proceedings of the International Conference, New York 1961.

⁴ *Modern Very High Pressure Techniques*, edited by R. H. WENTORF, Butterworth, London 1962.

⁵ *Physics and Chemistry of High Pressures*, Tagungsband der Society of Chemical Engineers, London, Juni 1962.

⁶ *Solids Under Pressure*, edited by W. PAUL and D. M. WARSCHAUER, McGraw Hill Series, New York 1963.

⁷ a) DE CARLI und JAMIESON, *Science* 133 (1961) 821. — b) DE CARLI, *Formation of Diamond by Explosive Shock*, Reports.

⁸ a) B. J. ALDER, vgl. ⁶, S. 385-420. — b) B. J. ADLER und R. H. CHRISTIAN, *Physic. Rev. Letters* 7 (1961) 367.

Zur Tabelle: Die linke Spalte der Tabelle verzeichnet die Symmetrien und «strukturcharakteristischen» Koordinationszahlen erster Sphäre (*K*-Zahlen) von 17 nach Gittergeometrie und Natur der Valenzkräfte sehr verschiedenartigen Kristallarten als Ausgangsphasen der Druckversuche. Als «strukturcharakteristische» Koordinationen und *K*-Zahlen seien die jeweils *dichtest gepackten Baukomplexe* einer Struktur und ihre Ligandenzahlen erster Sphäre bezeichnet⁹. Die rechte Spalte verzeichnet Strukturtyp und charakteristische *K*-Zahlen nach vollzogenem Druckversuch. Die Mittelspalte enthält die zugehörigen Druck-Temperatur-Bedingungen. Aus diesen Angaben folgt unmittelbar:

1. Alle Kristallarten der linken Spalte vollziehen bei einem charakteristischen, von Fall zu Fall sehr verschieden hohem Reaktionsdruck eine *Gitterumwandlung und bilden, wie wohl zuerst M. BUERGER ausgesprochen hat*¹⁰, *Druckstrukturen mit gegenüber der Ausgangsphase höherer bzw. höheren K-Zahlen* der «strukturcharakteristischen» Baukomplexe⁹. Dies wird belegt durch Beispiele für die *einfachen K-Zahl-Wechsel*: [3] → [4], [4] → [6], [6] → [8] und [8] → [12], sowie durch zwei Beispiele mit *komplexerem K-Zahl-Wechsel* (unterste Reihe). Die benötigten Transformationsdrucke sind im Einzelfall sehr verschieden groß, z. B. nur ~ 4 kbar für den *K-Zahl-Wechsel* [4] → [6] des Ag₂J, aber ~ 200 kbar für den *K-Zahl-Wechsel* [8] → [12] des TiCl₃. – Wir wollen diese Druckkoordinationsbeziehung, die durch die folgenden Tabellen 2 bis 6 noch vielfältig weiter belegt werden wird, zunächst ohne ihre atomtheoretische Deutung zu erörtern, als «Druckkoordinationsregel» bezeichnen.

2. Der Steigerung der *K-Zahl* einer Kristallart bei geeigneter Höhe des Systemdruckes (und definierter, konstanter Temperatur) entspricht, allerdings weniger allgemein, ein *Abfall* der «charakteristischen» *K-Zahl* bzw. *K-Zahlen* bei geeigneter *Steigerung* der *Systemtemperatur* (und definierter konstantem Druck). Als Beispiel sei hier nur der *K-Zahl-Wechsel* CsCl [8] → CsCl [6] bei $T \gtrsim 445^\circ\text{C}$ und $P \sim 1$ bar genannt (vgl. auch⁴, S. 73, und⁶, S. 26). Wir wollen diese Temperaturkoordinationsbeziehung als «Temperaturkoordinationsregel» bezeichnen (Näheres vgl. Abschnitt VII).

III. Untersuchungsmethodik der Hochdruckphasen (gehemmte und ungehemmte Umwandlungen)

Auf die Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren selber mit ihren vielfältigen, z. T. sehr harten Problemen der

Apparatetechnik, der Materialkunde und der Meßtechnik einzugehen, kann nicht Aufgabe dieser Ausführungen sein (vgl.¹⁻⁸). Doch erscheint es notwendig, einen Einblick in die *Untersuchungsmethoden* zu geben, denen wir die bereits recht vielfältigen Druck-Temperatur-Meßwerte, die Phasennachweise und Eigenschaftangaben der Tabellen 1 bis 6 verdanken. Bei diesen Phasennachweisen ist grundsätzlich zwischen gehemmten und ungehemmten H-H-Reaktionen zu unterscheiden.

Die Produkte von *ungehemmten (und reversiblen)* H-H-Reaktionen sind naturgemäß nur unter stabilen Zustandsbedingungen, also bei hohen Drucken und den zugehörigen Bildungstemperaturen, zu fassen und zu untersuchen. Die Produkte gehemmter H-H-Reaktionen werden sich, insbesondere bei hochgradiger Hemmung, im allgemeinen auch mit den üblichen Normaldruck-Identifizierungsmethoden untersuchen lassen. Ob und in welchem Ausmaß die Rückumwandlung einer H-H-Phase bei *P-T*-Entlastung aber gehemmt ist, ist zunächst eben unbekannt. Wie wechselnd der Hemmungsgrad bei H-H-Reaktionen tatsächlich ist, zeigt einerseits die praktisch unbeschränkte Existenz des bei Normalbedingungen hoch metastabilen Diamantgitters^{11,12}, zeigen zum andern die nur mäßig gehemmten Transformationsbeispiele der Tabelle 2.

Zur Tabelle (Daten nach: ⁶, S. 304; desgl.^{11; 13-15} und ^{16a}): 1. CdS und CdSe kristallisieren unter Normalbedingungen im Wurtzit-Typ, CdTe im Diamant-Typ. Bei 10 bis 20 kbar wandeln sich alle drei Kristallarten in eine Modifikation mit NaCl-Typ um. Bei Druckentlastung springt dann bezeichnenderweise nur CdTe [6] vollständig wieder in den Diamant-Typ zurück, während CdS in ein Gemenge aus stabilem CdS [4] mit Wurtzit-Typ und metastabilem CdS [4] mit Diamant-Typ übergeht. 2. Noch komplizierter sind die Rückumwandlungen der Hochdruckformen von Ge und Si bei Druckentlastung: a) Die oberhalb ~ 120 kbar gebildete Ge (II)-Modifikation mit Sn (weiß)-Struktur geht bei Druckentlastung, bei $T < 100^\circ\text{C}$, nicht sogleich in Ge (I) zurück, sondern bildet zunächst Ge (III) mit tetragonalen Symmetrie (und Di-Tetraeder-Gruppen) und

¹¹ F. P. BUNDY, Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus, Repr. *J. Chem. Physics* 38 (1963) 631-43.

¹² a) A. NEUHAUS, Die Synthese des Diamanten II, *Angew. Chem.* 69 (1957) 551-7. – b) A. NEUHAUS, Theoretical Principles of Diamond Synthesis, *Engineer's Digest* 1954, 507-10. – c) A. NEUHAUS, *Zur Symmetrie und Zwillingsbildung des Diamanten*, Instituto Lucas Mallada España, Cursos y Conferencias, VII, S. 33-45 (1960). First Meeting of International Association of Mineralogy, Zürich, August 1960.

¹³ a) J. C. JAMIESON, *Science* 139, 762, desgl. 845 (1963). – b) J. C. JAMIESON und A. W. LAWSON, *J. Appl. Physics* 33 (1962) 766.

¹⁴ a) F. P. BUNDY, *General Electric Report No. 63-RL-3464C* (October 1963). – b) F. P. BUNDY und J. S. KASPER, *Science* 139 (1963) 340.

¹⁵ J. S. KASPER und S. M. RICHARDS, *General Electric Report No. 63-RL-(3406 M)* (August 1963).

¹⁶ a) H. T. HALL, J. D. BARNETT und L. MERILL, *Science* 139 (1963) 112.

⁹ a) A. NEUHAUS, *Mh. Mineralog.* 1963, 250-63. – b) A. NEUHAUS, *Umschau* 17 (63. Jg.) H. 17, S. 521-5.

¹⁰ a) M. J. BUERGER, The Roll of Temperature in Mineralogy, *Amer. Mineralogist* 33 (1948) 101. – b) M. J. BUERGER, Crystallographic Aspects of Phase Transformations, in *Solids*, John Wiley, New York 1951, S. 183-211. – c) M. J. BUERGER, Polymorphism and Phase Transformations, *Fortschr. Mineralog.* 39 (1961) 9-23.

Tabelle 2. Gehemmte Drucktransformationen

1) CdS (Wu-Typ) CdSe (Wu-Typ) CdTe (D-Typ) } [4]	→ 10 bis 20 kbar 20°C	} [6] (NaCl-Typ)
CdS } NaCl-Typ [6] CdTe }	→ P ↓ P ↓	} [4] (Wu-Typ und D-Typ) (D-Typ)
2) Ge (I) (D-Typ) [4] (Halbleiter)	→ ~ 120 kbar / 20°C ΔV ~ 21%	Ge (II) (Sn _w -Typ) [6] (metallischer Leiter)
Ge (II) (Sn-Typ) [6] (metallischer Leiter)	→ P ↓ T < 100°C	Ge (III) (tetraedrisch) [4] (Halbleiter)
		Ge (I) (D-Typ) [4] ↓ ≈ 200°C
3) Si (I) (D-Typ) [4] R ₀ ~ 10 ⁻¹ Ω cm	→ 200 kbar / 20°C ΔV = 22,7%	Si (II) (Sn _w -Typ) [6] R ₀ ~ 10 ⁻⁶ Ω cm
Si (II) [6] (metallischer Leiter)	→ P ↓ T < 100°C	Si (III) (kubisch) [4] R ₀ ~ 10 ⁻⁴ Ω cm
		Si (Wu- und D-Typ) [4] ↓ ≈ 500°C

↓ Schnelle Druckentlastung. R₀ = spezifischer Widerstand

geht erst bei Temperaturanhebung auf $\approx 200^\circ\text{C}$ in die Ausgangsstruktur Ge (I) zurück. β) Ähnlich, aber noch etwas mannigfaltiger ist die Kinetik der Rückumwandlung der Hochdruckmodifikation des Si bei Druckentlastung (vgl. Tabelle).

Wie diese wenigen, noch recht übersichtlichen Beispiele gehemmter Umwandlung bzw. Rückumwandlung von Druckphasen zeigen, wird eine wirklich zulängliche Aufklärung der Phasennatur von H-H-Produkten und eine wirklich verlässliche Phasenzuordnung von Meßwerten einzelner physikalischer Eigenschaften erst dann gegeben sein, wenn Phasennachweis und Messung des Druck-Temperatur-Verhaltens einzelner Eigenschaften dieser Phase grundsätzlich bei den jeweiligen hohen Drucken und Temperaturen selber erfolgen. In Ergänzung der eigentlichen H-H-Synthese-Verfahren mußten also baldigst auch H-H-Untersuchungs-Verfahren entwickelt werden. Die ideale Lösung für den Phasennachweis und z.B. das Volumverhalten einer Phase wäre naturgemäß die Entwicklung von H-H-Röntgenbeugungskammern, doch begegnet ihr Bau auch heute noch sehr großen Schwierigkeiten. Als verfahrenstechnisch weniger schwierig und darum frühzeitiger einsetzbar erwiesen sich: 1) Verfahren zur Messung des Gangs des elektrischen Widerstands, insbesondere von Sprungpunkten, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur; 2) Bestimmungen von Volumdiskontinuitäten auf volumetischer Basis; 3) absorptionspektrometrische Bestimmungen des Gangs der

λ - bzw. ν -Verschiebungen von Absorptionskanten und 4) die entsprechenden Bestimmungen charakteristischer Absorptionsbanden.

Von den vier letzteren Untersuchungsmethoden sind 1) und 2) bereits von P.W. BRIDGMAN, dem großen Pionier der H-H-Arbeitstechniken, allgemein genutzt sowie speziell zur Aufstellung einer Drucknormskala verwendet worden (Abb. 1 a und b). BRIDGMAN empfahl hierfür die folgenden vier Druck-Modifikations-sprünge als Druckfixpunkte:

	R ₀ -Werte (BRIDGMAN)	Korrigierte Werte
1) R ₀ -Sprung von Bi-I/II	bei 25 kbar	25 kbar
2) R ₀ -Sprung von Tl-II/III	bei 43,5 kbar	37 kbar (s.Tab.5)
3) R ₀ -Sprung von Cs-II/III	bei 53 kbar	42 kbar (s.Tab.1)
4) R ₀ -Sprung von Ba-II/III	bei 77 kbar	59/60 kbar (s.Tab.1)

Nach neueren Ergebnissen (3, S. 304, desgl. 4, S. 19), denen wir auch die strukturelle Identifizierung der Fixpunkte 2 bis 4 als II/III-Modifikations-sprünge verdanken, sind die drei unteren Bridgman-Werte für R₀ jedoch zu groß und durch die «korrigierten Werte» zu ersetzen. Die Druck-Normwerte der korrigierten Skala stimmen damit recht gut überein mit vier, ebenfalls schon von P.W. BRIDGMAN an den obigen vier Metallen gemessenen Druck-Volum-Unstetigkeiten (vgl. Abb. 1 b).

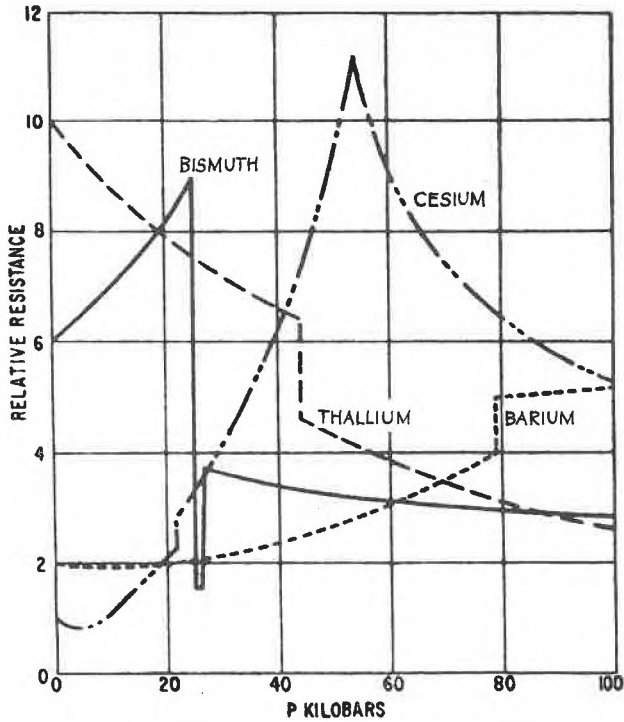


Abb. 1a. Verhalten des Widerstandes von Wismut, Caesium, Thallium und Barium in Abhängigkeit vom Druck (nach P.W. BRIDGMAN)

Angesichts der damaligen (1949) sehr geringen Möglichkeiten, H-H-Phasen und -Transformationen bei den tatsächlichen Reaktionsbedingungen zu untersuchen, wagte P.W. BRIDGMAN jedoch nicht, seine R_0 -Normpunkte und seine Volum-Unstetigkeiten den gleichen Zustandsänderungen zuzuordnen. Er hielt die R_0 -Werte für verlässlicher.

Dieses BRIDGMANSche Dilemma bestand weitgehend noch bis vor etwa drei bis fünf Jahren. In letzterer Zeitspanne ist es aber doch mehr und mehr gelungen, unmittelbare, röntgenographische Phasenidentifizierungen und Symmetriestimmungen bei hohen und höchsten Drucken durchzuführen. Zwar sind zurzeit nur Pulvermethoden mit beschränktem ϑ -Bereich möglich, und die Röntgenreflexe sind überdies, als Folge schwer vermeidbarer Scherdruckanteile am Gesamtdruck, im allgemeinen verbreitert. Dennoch sind, wie die in den Tabellen 1 bis 6 angegebenen Zellen- und Symmetriestimmungen zeigen, bereits beachtliche Fortschritte erzielt worden (vgl. besonders J.C. JAMIESON und Mitarbeiter³, S. 10, desgl.⁴, S. 70, desgl.^{13a+b}; ferner F.P. BUNDY und Mitarbeiter¹⁴⁻¹⁵ und T. HALL und Mitarbeiter^{16c}).

Als aussichtsreiche weitere Methode zum Studium des Phasen- und Valenzverhaltens der Materie bei ho-

hen und höchsten Drucken hat sich die ebenfalls erst in den letzten etwa drei bis fünf Jahren entwickelte Hochdruck-Absorptionsspektrometrie erwiesen (vgl. besonders H.G. DRICKAMER und Mitarbeiter¹⁷; besonders⁴, S. 51). Gemessen wird einerseits die Lageabhängigkeit der Absorptionskanten, zum andern die Lageabhängigkeit charakteristischer Absorptionsbanden im Bereich hoher und höchster Drücke.

Die Druckabhängigkeit der Absorptionskanten gibt wichtige Informationen über den Zustandswandel der Valenzelektronen, die Druckabhängigkeit der charakteristischen Absorptionsbanden liefert, über die Kristallfeld- bzw. Ligandenfeldeffekte auf Atomsorten mit d -Elektronen, wichtige Aussagen über Koordinations- und Valenzverhalten der dicht gepackten Baugruppen in Kristallgittern. Hierfür einige Beispiele (dazu Abb. 2a und 2b).

Abb. 2a gibt fünf Beispiele für die Lageabhängigkeit der Absorptionskanten vom Druck, aufgetragen als $\Delta\nu$ gegen den Druck (nach³, S. 22). Alle fünf $\Delta\nu/P$ -Kurven zeigen, daß ν , mit Ausnahme einer oder mehrerer Sprungstellen, mit steigendem Druck stetig kleiner wird. Die Absorptionskante verschiebt sich mit steigendem Druck im allgemeinen also stetig nach größeren λ -Werten. Diese λ - bzw. ν -Verschiebung kann, bei genügender Druckhöhe, vom UV-Gebiet über das gesamte sichtbare Spektrum bis zu metallischer Absorption

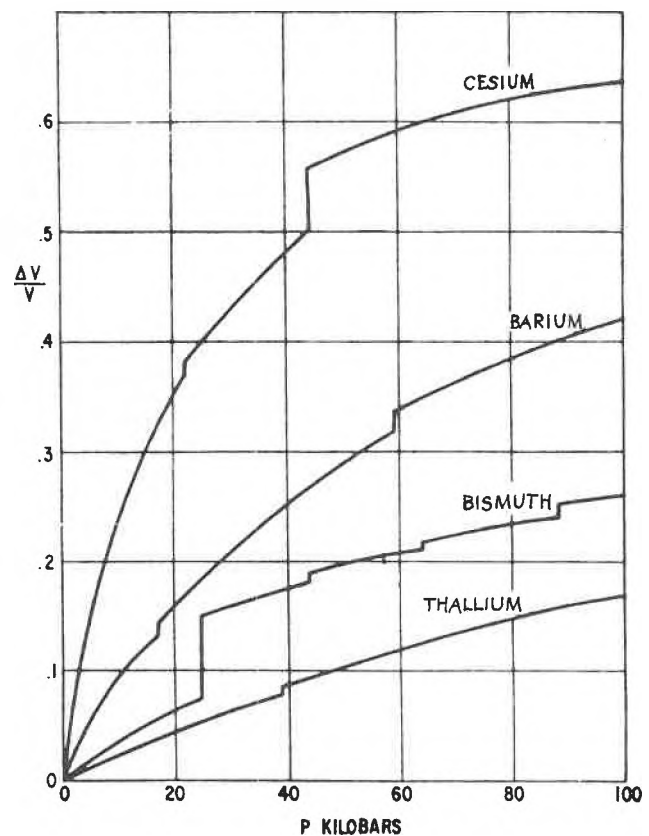


Abb. 1b. Volumenänderungen von Wismut, Caesium, Thallium und Barium in Abhängigkeit vom Druck (nach P.W. BRIDGMAN)

¹⁶ b) H.T. HALL, J.D. BARNETT und R.B. BENNION, *Science* 141 (1963) 534. - c) H.T. HALL, J.D. BARNETT und R.B. BENNION, *Science* 141 (1963) 1041.

¹⁷ H.G. DRICKAMER und Mitarbeiter, in Lit. 3-6.

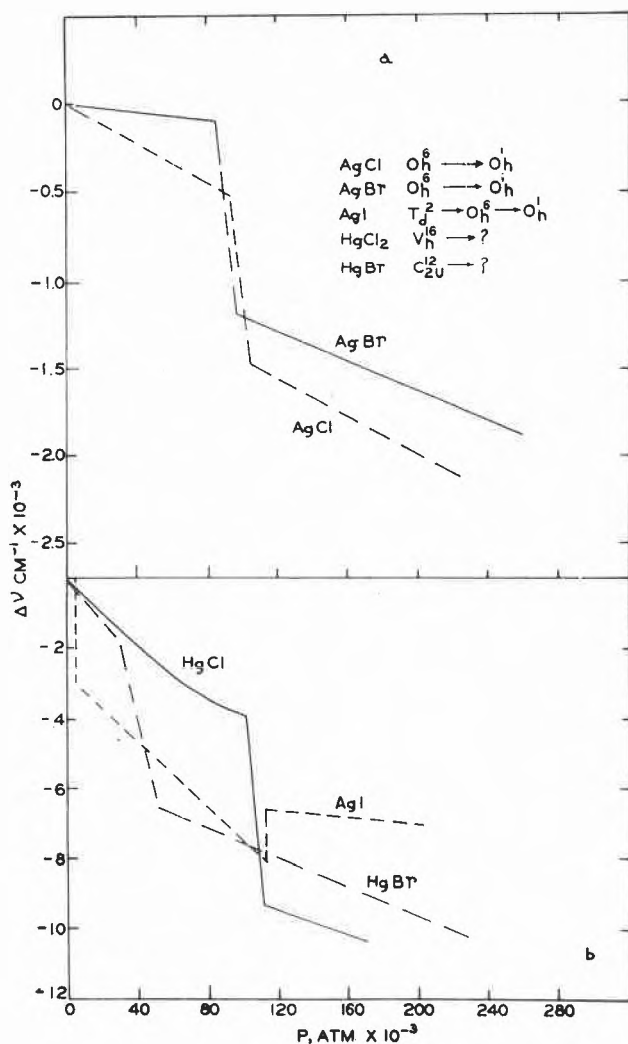


Abb. 2a. Shift of the absorption edge at phase transitions (nach DRICKAMER)

führen. Das ergibt eine sukzessive Wandlung des Zustands der Valenzelektronen vom salzartigen über den halbmolekularen zum vollmetallischen Zustand.

Die Sprungstellen der $\Delta\nu/P$ -Kurven weisen Modifikationssprünge nach, darunter die interessante zweifache Transformation: AgJ [4] (Diamant- und Wurtzit-Typ) bei ≈ 4 kbar \rightarrow AgJ [6] mit flächenzentrierter Zelle und bei ≈ 125 kbar \rightarrow AgJ [8] mit innenzentrierter Zelle (?). Hierbei wird die *erstere* Transformation, entsprechend dem üblichen Druckverhalten der Materie, von einer Verschiebung der Absorptionskante zu kleineren ν -Werten begleitet, die *letzte* Transformation hingegen von einer Verschiebung nach größeren ν !

Der gegenüber AgCl und AgBr unerwartet hohe Transformationsdruck [6] \rightarrow [8] (vgl. weiter unten: «Homologenregel») dürfte anzeigen, daß die [8]-Strukturen der

¹⁸ a) A. NEUHAUS, Z. Kristallogr. 113 (1960) 195–233. – b) A. NEUHAUS, Freiburger Forsch. H. C 102 (1961) 20–47. – c) A. NEUHAUS, Physics and Chemistry of High Pressures, S. 5, 1962.

drei Substanzen nicht isotyp sind. Tatsächlich scheint AgCl [8] nicht im CsCl-Typ zu kristallisieren, sondern im Hg₂Cl₂-Typ (⁶, S. 23).

Abb. 2b gibt die Druckabhängigkeit der farbbestimmenden ⁴T₂(F)-Bande des Cr³⁺-Ions im oktaedrischen Kristallfeld des Korundgitters wieder (nach DRICKAMER ⁶, S. 361; desgl. ¹⁸). Anders als die Verschiebung der Absorptionskanten durch den Druck (nach kleineren ν -Werten) steigt ν der farbbestimmenden ⁴T₂(F)-Bande des Cr³⁺, aufgetragen als $\Delta 10 Dq$ (Änderung des Kristallfeldparameters), mit dem Druck stetig an. Das entspricht der zu erwartenden Verkürzung des Abstands (R) Zentralion/Ligand mit steigendem Druck.

Mit dieser ν -Verschiebung mit dem Druck (sie ist für ein ionogenes und isotropes Kristallfeld prop. R^{-5}) ergibt sich eine interessante Möglichkeit der Bestimmung des Bildungsdrucks natürlicher oder synthetischer Druckphasen, sofern diese genügende Rückumwandlungshemmungen besitzen (z. B. für Pyrop ^{18a+b}). Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die Wechselwirkung eines Kristallfeldes mit einem Kation des *eigenen* Gitters (Grundgitter), z. B. Cr³⁺ in Cr₂O₃, und ihre Druckabhängigkeit (Gitterkompressibilität) von der Wechselwirkung eines Kristallfeldes mit einem Fremdion, z. B. Cr³⁺ in Korund, und ihre Druckabhängigkeit (Komplekxkompressibilität), je nach Art des diadochen Austausches, verschieden sein wird.

IV. Druckkoordinationsbeziehungen in homologen Reihen (Druckhomologenregel)

In Fortsetzung der Druckkoordinationsbetrachtungen von Abschnitt II (Tabelle 1) sind in den Tabellen 3 und 4 weitere Druckkoordinationsbeispiele zusammengestellt worden.

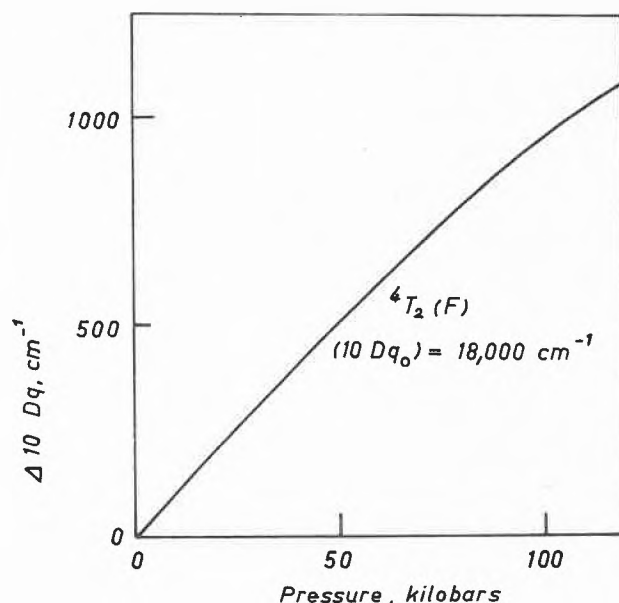


Abb. 2b. $\Delta 10 Dq$ versus pressure for Al₂O₃ : Cr³⁺ (nach DRICKAMER)

a) *Strukturen und Transformationen in der homologen Reihe C – Si – Ge – Sn*

Unterlagen zum Struktur- und Zustandsverhalten dieser homologen Reihe enthält Tabelle 3 (nach⁶, S. 327; 11, 13–16).

Tabelle 3. Drucktransformationen in der Homologenreihe C – Si – Ge – Sn

Normaldruck- struktur		Hochdruckform mit guter elektrischer Leitfähigkeit		Transformationsdruck und -temperatur	$\Delta V/V_p$
C (Diamant) [4]	→	C (metallisch) [6]	\gtrsim	650 kbar/ \sim 1100°K	15–20%
Si (D-Typ) [4]	→	Si (Sn _w -Typ) [6]	\sim	200 kbar/ \sim 300°K	22,7%
Ge (D-Typ) [4]	→	Ge (Sn _w -Typ) [6]	\sim	120 kbar/ \sim 300°K	20,7%
Sn _{grau} (D-Typ) [4]	→	Sn _{weiß} [6]	\sim	1 bar/ \geq 236°K	20,9%

Aus der Tabelle folgt unmittelbar: Alle vier Elemente der homologen Reihe besitzen bei Normaldruck, stabil oder metastabil (Diamant), Diamantstruktur, also die K-Zahl [4]. Sie sind Nichtleiter bzw. Halbleiter der Elektrizität. Alle vier Homologen bilden ferner bei geeignet erhöhtem Druck je eine *metallische* Modifikation mit der K-Zahl [6]. Für Si [6], Ge [6] und Sn [6] kann die Struktur des Sn_{weiß} als recht gesichert gelten. Der Strukturtyp der metallischen C-Modifikation hingegen ist zurzeit noch zweifelhaft (Sn_{weiß}? NaCl?).

Gemäß *Tabelle 3* steigt der Transformationsdruck [4] → [6] von Sn über Ge, über Si nach C steil an, verhält sich somit roh quantitativ aber gegensinnig zu den zugehörigen Atomradien ($r_C = 0,77 \text{ \AA}$; $r_{Si} = 1,17 \text{ \AA}$, $r_{Ge} = 1,21 \text{ \AA}$, $r_{Sn} = 1,40 \text{ \AA}$).

Um die bei Normaldruck bereits stabile Sn [6]-Struktur auch für die drei niederen Homologen stabil realisieren zu können, sind somit – vergleichbare Systemtemperaturen vorausgesetzt – von Si über Ge bis C *steigende Systemdrucke* erforderlich. (Analoges gilt für die [4]-Strukturen, wobei Sn [4] wegen seiner noch undurchsichtigen Stabilitätsverhältnisse zurzeit besser außerhalb der Betrachtung bleibt.)

Der absolute Betrag der Transformationsdrucke der vier Homologen reicht, gemäß *Tabelle 3*, von ± 1 bar für Sn bis $\gtrsim 650$ kbar für C, er überdeckt also einen extrem großen Druckbereich. Dennoch sind die relativen Volumenkontraktionen $\Delta V/V$ für alle vier Homologen interessanterweise nahezu gleich groß (*Tabelle 3*, rechte Spalte).

Aus Vorstehendem folgt, wie wohl R. H. WENTORF⁵ zuerst angedeutet hat: In homologen Reihen lassen sich die bei Normaldruck stabilen Strukturen höherer Homologer bei geeigneter *Steigerung des Systemdrucks* – und natürlich definierter Temperatur – *auch für die niederen Homologen* erwarten. Das gilt naturgemäß bevorzugt für unmittelbar benachbarte Homologe. Es gilt überdies streng genommen nicht für die Strukturen,

sondern für ihre *charakteristischen K-Zahlen*, die jedoch in vielen Fällen Isotypie der Strukturen bedingen dürften (wegen der Gleichheit der K-Zahlen ist die Regel naturgemäß indifferent für z. B. Zinkblende-Wurtzit-Strukturen!). Wir wollen diese Druckkoordinationsbe-

ziehung in homologen Reihen kurz als «*Druckhomologenregel*» bezeichnen.

In Anwendung dieser «*Druckhomologenregel*» wäre zu erwarten, daß z. B. CO₂ bei hohen Drucken SiO₂-artige Strukturen bildet und daß für die Carbonate neben der simplen Koordinationsgruppierung [CO₃] eine ähnliche Vielfalt an C–O-Koordinationsstypen möglich sein sollte, wie sie von den Si–O-Strukturen bekannt ist, also «*ortho*»-Carbonate mit [CO₄]⁴⁻-Baugruppen, Ring- und Kettencarbonate usw. Zu erwarten wäre ferner, daß bei geeignetem Systemsdruck auch die [BO₄]-Baugruppe allgemein stabilisiert wird, daß B bei erhöhtem Druck in viel höherem Maße, als bisher bekannt, Si diadoch austauschen sollte und daß, analog den zahlreichen Alumosilicaten, auch eine weit größere Vielfalt an komplexen Si–B–O-Strukturen realisierbar sein müßte als zurzeit bekannt. Analoge Strukturmöglichkeiten, wie für Carbonate aus der Silicat-Carbonat-Homologie erschlossen wurden, wären aus der Phosphat-Nitrat-Homologie auch für die Nitrate zu folgern. Gemäß der «*Druckhomologenregel*» sollten ferner Be₂SiO₄ und Zn₂SiO₄ bei geeigneten Drucken im Olivin-Typ kristallisieren und z. B. MgSiO₃ im Korund-Typ, wie schon RINGWOOD für MgGeO₃ (vgl. *Tabelle 1*) gefolgert hat. (Eine weitere Diskussion dieser kristallchemischen Probleme muß einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben).

b) *Druckstrukturen und -transformationen homologer AX-Verbindungen*

Als Diskussionsunterlage für das Druckkoordinationsverhalten homologer AX-Verbindungen sind in *Tabelle 4* mehrere Beispielreihen zusammengestellt worden (Daten nach^{1,5,17}).

Diskussion zur *Tabelle 4*:

1. Alle Kristallarten der oberen Hauptgruppe der *Tabelle* sind Alkalihalogenide, also typische Ionengitter. Ihre Gruppierung im einzelnen ist gegeben durch die homologen Austausche K → Rb → Cs sowie Cl → Br → J.

Tabelle 4. Strukturen und Koordinationen in homologen AX-Strukturen

K-Zahl Normaldruck				Transformationsdruck	K-Zahl nach Drucksteigerung	
1) KCl KBr KJ	} flächenzentriert-kubisch	[6]	}	$\sim 20 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}$	[8]	(CsCl-Typ)
RbCl RbBr RbJ				$\sim 5 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}$		
CsCl CsBr CsJ	} innenzentrisch-kubisch	[8]	}	$\pm 1 \text{ bar} / 20^\circ\text{C}$	[8]	(CsCl-Typ)
2) AlSb GaSb InSb	} (D-Typ)	[4]	}	125 kbar / 20°C 90 kbar / 20°C 22 kbar / 20°C	[6]	(Sn _w -Typ)
InP InAs InSb				133 kbar / 20°C 102 kbar / 20°C 22 kbar / 20°C		

Alle Kristallarten der unteren Hauptgruppe der Tabelle sind \pm unpolare Tetraederstrukturen vom Zinkblende-Typ. Ihre Gruppierung im einzelnen ist gegeben durch den homologen Austausch Al \rightarrow Ga \rightarrow In sowie P \rightarrow As \rightarrow Sb, bei jeweils gleichbleibendem zweitem Atompartner.

2. Die Transformationsdrucke der Alkalihalogenid-Gruppen sinken erwartungsgemäß von der K-Gruppe (~ 20 kbar) über die Rb-Gruppe (~ 5 kbar) zur Cs-Gruppe (Normaldruck). Unerwartet ist jedoch die \pm -Gleichheit der Transformationsdrucke *innerhalb* der drei Alkalihalogenid-Gruppen. Das Schrifttum^(1,4) verzeichnet zwar kleine Unterschiede (von $\sim 10\%$) für die verschiedenen Anionen, doch erscheint zweifelhaft, ob die Druckmessungen der bisherigen Versuche genau genug sind, um sie reell nehmen zu dürfen. Unabhängig hiervon bleibt jedenfalls der überraschende Befund, daß der markante Abfall des Transformationsdrucks von 20 kbar über 5 kbar zu Normaldruck eindeutig und wesentlich dem *Kationenwechsel* K \rightarrow Rb \rightarrow Cs zugeordnet werden muß. Der K-Zahl-Wechsel [6] \rightarrow [8] der Alkalihalogenide kann somit nicht, wie man zunächst vermuten würde, und wie auch vertreten worden ist⁵, als dominierende Komprimierung der voluminösen Anionen, bei \pm -Konstanz der Kationenradien verstanden werden, sondern muß wesentlich andere Ursachen haben (vgl. Abschnitt VII).

3. Alle Kristallarten der unteren Hauptgruppe der Tabelle unterliegen bei geeigneter Steigerung des Systemsdrucks einem K-Zahl-Wechsel [4] \rightarrow [6], wobei die [6]-Modifikationen teils im Sn (weiß)-Typ, teils im NaCl-Typ kristallisieren. – Die für den K-Wechsel in dieser Stoffgruppe benötigten Transformationsdrucke sind in zweierlei Hinsicht interessant: α) Sie sind wesentlich größer als bei den Alkalihalogeniden, β) sie sind, anders als bei den Alkalihalogeniden, vom dia-

dochen Austausch der A-Atome wie der X-Atome, sogar roh quantitativ, in gleicher Weise abhängig. Die atom- und bindungstheoretischen Folgerungen hieraus seien wiederum auf Abschnitt VII verschoben.

V. Drucktransformationen in Strukturen der normalen K-Zahl [12]

Die Tabellen 1 bis 4 enthalten Beispiele von Drucktransformationen [3] \rightarrow [4], [4] \rightarrow [6], [6] \rightarrow [8] \rightarrow [12]. Die in Abschnitt IV behandelte Druckhomologenregel läßt auch Drucktransformationen [2] \rightarrow [4] erwarten (z. B. für CO₂). Wie aber verhalten sich Kristallgitter, die schon bei Normaldruck die K-Zahl [12] aufweisen, also typische Metalle, gegenüber weiterer Drucksteigerung? Hierzu gibt Tabelle 5 zwei verschiedenartige Beispiele^(4,6):

1. TI kristallisiert bei Normaldruck in hexagonal-dichter Packung, also mit der K-Zahl [12]. Unter einem Druck von ~ 40 kbar (korr. 37 kbar) transformiert die hexagonal-dichte Packung, unter Volumeneinsparung von $\sim 1\%$, in eine kubisch-dichte Packung. Der Elektronenzustand der Metallatome ist bei dieser leichten Packungsverdichtung als praktisch unverändert anzusehen.

2. Ganz anders das metallische Ce. Es kristallisiert bei Normaldruck in kubisch-dichter Packung mit $a_0 = 5,16 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Ce}} = 1,81 \text{ \AA}$. Dieses Ce(I) geht bei ≈ 10 kbar und Normaltemperatur, unter der hohen Volumeneinsparung von 16%, in eine gleichfalls flächenzentriert-kubische Ce(II)-Form über mit $a_0 = 4,81 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Ce}} = 1,70 \text{ \AA}$. Eine so große Volumeneinsparung ist bei einem ohnehin dicht gepacktem Metallgitter durch normale Packungsverdichtung nicht möglich. Sie läßt sich aber verstehen als Elektronentransfer:

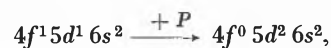


Tabelle 5. Drucktransformationen von Strukturen der K-Zahl [12]

1) Tl (hexagonal) [12]	$\xrightarrow[37 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}]{\Delta V \sim 1\%}$	Tl (kubisch) [12] (⁴ , S. 229, ⁶ , S. 323)
2) Ce _I (flächenzentriert-kubisch) [12] $a_0 = 5,16 \text{ \AA}$ $r_{\text{Ce}} = 1,81 \text{ \AA}$ $4f^1 5d^1 6s^2$	$\xrightarrow[\sim 10 \text{ kbar} / 25^\circ\text{C}]{\Delta V \sim 16\%}$ $\xrightarrow[\sim 10 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}]{} $	Ce _{II} (flächenzentriert-kubisch) [12] $a_0 = 4,84 \text{ \AA}$ $r_{\text{Ce}} = 1,70 \text{ \AA}$ $4f^0 5d^2 6s^2$

also als Druckabbau der 4f-Schale und demgemäß Verkleinerung des Metallradius (s. Tabelle).

Einen weiteren Elektronentransfermechanismus mit Verkleinerung des Metallradius und Erhöhung der Metallvalenz von 2+ → 3+ durch Druckeinwirkung machte T. HALL für Yb bekannt^{16a}.

VI. Drucktransformationen in ausgeprägt heterodesmischen Strukturen (Valenzhybridisierung)

Die bisher diskutierten Ausgangs- und Hochdruckphasen sind, Graphit ausgenommen, wesentlich homodesmische Strukturen, d.h. ihre Valenzkräfte sind im

Kristallraum sowohl ± gleichartig wie ± gleichverteilt. Im folgenden werden Druckumwandlungen in ausgeprägt «heterodesmischen» Strukturen bekannt gemacht (Daten nach: ³, S. 152, 165, 290, ⁶, S. 403, ¹⁰).

Tabelle 6 enthält ausgewählte Beispiele von Elementen der 4. bis 7. Spalte des Periodensystems als Ausgangsphasen der Druckumwandlung. Es handelt sich also um Stoffarten, die typische Molekelgitter mit kovalenter Bindung innerhalb der verschiedenartigen Molekelverbände bilden und, vor allem in ihren niederen Homologengliedern, bei Normaldruck ausgeprägte Vertreter der Nichtmetalle sind. Wie die Tabelle zeigt, werden auch sie, bei geeignet hohen Drucken, in den

Tabelle 6. Drucktransformationen ausgeprägt heterodesmischer, nicht-ionogener Strukturen

1) C (Graphit) [3+1] (sp ² -Hybrid + π)	$\xrightarrow[\sim 1200^\circ\text{C}]{\sim 50 \text{ kbar}}$	C (Diamant) [4] (sp ³ -Hybrid)	$\xrightarrow[\sim 800^\circ\text{C}]{\sim 650 \text{ kbar}}$	C (metallisch)
2) P _{weiß} (Molekülgitter) P _{rot} ~ 20 kbar	$\xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\sim 12 \text{ kbar}}$	P _{schwarz} (Halbleiter)	$\xrightarrow[\text{reversibel}]{\sim 83 \text{ kbar}}$	P _{metallisch} (As-Typ)
			$\xrightarrow[\text{reversibel}]{\sim 125 \text{ kbar}}$	P _{metallisch} (einfach-kubisch) (R ₀ = 6 · 10 ⁻⁶ Ω cm)
Bi (I)	$\xrightarrow{25 \text{ kbar}}$	Bi (II)	$\xrightarrow[\sim 125 \text{ kbar}]{> 25 \text{ kbar}}$	Bi III bis VIII
3) S (Molekülgitter)	$\xrightarrow{\sim 400 \text{ kbar}}$			S _{metallisch}
Se (Kettengitter)	$\xrightarrow{\sim 125 \text{ kbar}}$			Se _{metallisch} ; (R ₀ = 10 ⁻⁴ Ω cm)
4) J ₂ (Molekülgitter)	$\xrightarrow{\sim 300 \text{ kbar}}$			J (metallisch) R ₀ = 5 · 10 ⁻⁴ Ω cm
H ₂ (Molekülgitter) (analog NH ₃ , CH ₄ usw.)	$\xrightarrow{18\,000 \text{ kbar}}$			H (metallisch) dichte Protonenpackung + Elektronengas
Allgemein: Nichtleiter	$\xrightarrow{+P}$	Halbleiter	$\xrightarrow{+P}$	Metall

R₀ = spezifischer Widerstand

¹⁰ J.S. JAMESON, *Science* 139 (1963) 1291.

metallischen Zustand umgewandelt. Die hierfür benötigten Transformationsdrucke sind für diese typischen Nichtmetalle (C, P, S, J₂ und H₂) allerdings sehr hoch. Im einzelnen:

Besonders aufschlußreich ist die mehrstufige Druckumwandlung P₄ (weiß) → P(met). Sie verläuft sowohl von P(weiß) wie auch von P(rot) zu P(schwarz) und weiterhin über ein P'(met) mit As-Typ zu P(met) mit einfach-kubischer Zelle und guter metallischer Leitfähigkeit. Nachdem es neuerdings gelungen ist, die Umbildung P(weiß) → P(schwarz) auch ohne Druckerhöhung zu realisieren^{20a}, kann wohl der Schluß gezogen werden, daß die in Tabelle 6 verzeichneten Reaktionsdrucke P(weiß) → P(schwarz) und P(rot) → P(schwarz) nicht als Gleichgewichtsdrucke, sondern als Aktivierung der Aufspaltung der Molekülverbände von P(weiß) und P(rot) anzusehen sind.

Gegenüber der komplizierten, stufenweisen Transformation P₄ → P(met) scheint die Druckumwandlung von J₂ in den atomar-metallischen Zustand bei ≈ 300 kbar reaktionsmäßig einfach zu sein. Es ist jedoch zu vermuten, daß auch diese Umwandlung stufenweise erfolgt, wiewohl bisher Zwischenstufen anscheinend nicht gefunden wurden.

Im Gegensatz zu allen übrigen Beispielen der Tabelle ist die Druckzahl für die Transformation H₂ → H(met) nicht experimentell realisiert worden, sondern aus allgemeinen Zustandsgleichungen errechnet bzw. abgeschätzt und entsprechend unsicher (vgl. ³, S. 152, 165 und 290). Vermutlich läßt sich der errechnete sehr hohe Druck auf klassisch physikalisch-chemischem Wege überhaupt nicht erreichen (die größten durch klassisch-chemische Explosionen zurzeit erreichten Schockwellendrucke betragen einige Megabar), sondern nur mittels atomarer Explosionen, entsprechend den Zustandsbedingungen im Innern der Fixsterne.

Aus Tabelle 6 folgt überzeugend, daß bei genügend hohen Drucken offenbar alle Stoffe, auch die extremsten Nichtmetalle, in den metallischen Zustand überführbar sind. Strukturell und valenzmäßig entspricht der im allgemeinen sukzessiven Umwandlung der verschiedenen Valenzzustände in den dichtgepackten, hochkoordinierten Metallzustand eine *stufenweise Erhöhung der K-Zahlen der «charakteristischen» Gitterkomplexe und eine sukzessive Hybridisierung von innermolekularer Kovalenz und zwischenmolekularer Nebenvalenz* (bzw. die sukzessive Ausbildung von Resonanzverknüpfungen^{20b, c}), analog z.B. der *Druckhybridisierung* der heterodesmischen (sp² + π)-Valenz des Graphits zum idealen sp³-Hybrid des Diamanten und dessen weitere Valenzumformung zum metallischen C (vgl. Tabelle 3).

Entsprechend der «Druckhomologenregel» sollte der *benötigte Transformationsdruck*, für vergleichbare Temperaturen und gleichen Grad der Valenzhybridisierung,

in den Homologenreihen N, P, As, Sb, Bi (desgl. O, S, Se, Te und F, Cl, Br, J) *vom jeweils höheren Homologen zum jeweils niederen Homologen ansteigen* (vgl. auch IV a).

Erweitern wir schließlich den bisher fast ausschließlich betrachteten Druckeinfluß auf das Strukturkoordinations- und Valenzverhalten der Materie um den im allgemeinen antagonistischen Temperatureinfluß (Temperaturkoordinationsregel), so ergibt sich, daß *bei geeignet kombinierten Drucken und Temperaturen jedem Stoff jeder Zustand aufgezwungen* werden kann, vom extremsten Gas bzw. Molekelgitter bis zum typischen Metall!

VII. Zur valenztheoretischen Deutung der Druckkoordinationsregel

Eine thermodynamische Begründung für die hier behandelte Druckkoordinationsbeziehung hat M. J. BUERGER versucht¹⁰. Hiernach gilt für das *Transformationsgleichgewicht*:

$$\Delta G = \Delta U - T \cdot \Delta S + P \cdot \Delta V = 0$$

(G = Gibbs'sche freie Energie bzw. freie Enthalpie; U = innere Energie = Maß für die Bindungsstärke im Koordinationskomplex). Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges wird die Hochdruckphase die spezifisch dichter gepackte Phase sein. Da somit P · ΔV = negativ und hier im allgemeinen auch ΔS = negativ, so muß ΔU positiv sein. Das besagt nach M. J. BUERGER¹⁰, daß die Hochdruckphase im allgemeinen die *höher zählige Koordination* aufweisen wird.

Eine konkrete strukturelle Erklärung der K-Zahl-Erhöhung durch den Druck hat R. H. WENTORF⁵ angedeutet. Er möchte die K-Zahl-Erhöhung auf eine bevorzugte Komprimierung und demgemäß Verkleinerung der voluminösen Anionen zurückführen. Eine Überschlagsrechnung mit Hilfe der bekannten Kompressibilitäten z. B. von KBr, KJ und MgO zeigt jedoch, daß selbst bei Umrechnung der gesamten Volumenverkleinerung der Elementarzelle der Hochdruckphase allein auf die Anionen, der kritische Radienquotient r_K/r_A der Transformation [6] → [8] im allgemeinen nicht erreicht wird.

Im folgenden soll versucht werden, die «Druckkoordinationsregel» (und damit z. T. auch die «Drucktemperaturregel») aufgrund der hier vorgetragenen (vgl. Tabellen 1 bis 6) konkreten Druckabhängigkeiten kristallphysikalischer Eigenschaften (Gang des elektrischen Widerstands, sukzessive Rotverschiebung der Absorptionskanten, sukzessive Zunahme der Opazität, Blauverschiebung charakteristischer Absorptionsbanden, Erhöhung der Metallvalenz z. B. Ce⁽³⁾ → Ce⁽⁴⁾ durch Elektronensprung f⁰ d¹ s² → f¹ d² s²) und ihrer unmittelbaren Auswirkungen auf den *Zustand der Valenzelektronen* zu verstehen. Das ergibt:

Gemäß Tabelle 3 und Tabelle 4 (untere Gruppe) durchlaufen typisch homodesmisch-kovalente *Kristall-*

²⁰ a) H. KREBS, *Anorg. Chem.* 1955, *Bel.* 280, S. 119. – b) H. KREBS, *Angew. Chem.* 70 (1958) 615–25. – c) H. KREBS, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 1925–34.

gitter (z. B. C, Si bzw. InP, AlSb), mit steigendem Druck ganz analoge Änderungen ihres Valenzzustandes von unpolar zu Metallisch, wie die Glieder der steigenden Homologenreihen C–Si–Ge–Sn bzw. AlSb, GaSb, InSb bzw. InP, InAs, InSb bei Normaldruck. Hierbei verschiebt sich die Absorptionskante teils stetig, teils sprunghaft ins IR, der elektrische Widerstand nach kleineren R_0 -Werten.

Gemäß Tabelle 6 gehen ausgeprägte heterodesmische Molekelgitter im weiteren Sinne (also Kristallgitter kovalent verknüpfter, endlicher Molekelverbände verschiedenster Art und Größe) bei geeignet hohen Drucken, unter sukzessiver Kovalenz-Nebervalenz-Hybridisierung und Rotverschiebung der Absorptionskante, in den hochkoordinierten, opaken, metallischen Zustand über.

Gemäß Tabelle 4 schließlich wandeln sich typische Ionengitter, bei geeignet hohen Drucken, unter stetiger bzw. sprunghafter Rotverschiebung der Absorptionskante und entsprechender Zunahme der Opazität und elektrischen Leitfähigkeit, in den metallischen Zustand um.

Es lassen sich somit Kristalle aller drei Valenzhaupttypen, also Ionengitter, unpolare Gitter und Molekelgitter, durch genügend hohe Drucke in den vierten Valenzhaupttypus, den Metallzustand, überführen. Diese Valenztransformation bedeutet insbesondere für die ionogene Valenz sowohl eine Packungsverdichtung (K -Zahl-Erhöhung) als auch eine Lockerung der Bindung der Valenzelektronen vom Anion, also eine Tendenz zur Gleichverteilung der Valenzelektronen im Kristallraum. Die bei idealer Ionenbildung völlig zur Anionenschale gehörenden Valenzelektronen kehren mit zunehmendem Druck also zunehmend in den Elektronenverband des Kations zurück. Das besagt: r_K wird relativ größer, r_A relativ kleiner, der Radienquotient r_K/r_A

größer, der Bindungszustand unpolarer, aber zugleich auch metallischer.

Betrachten wir zunächst nur den Fall mäßiger Druck-erhöhung, also mäßiger Rückverschiebung des oder der Valenzelektronen zum Kation, so können wir die Madgusschen kritischen Radienquotienten r_K/r_A sicherlich noch als gültig ansehen. Nehmen wir weiterhin eine relative Anion → Kation-Verschiebung der Valenzelektronen von z. B. nur 0,1 Å an, d. h. eine Verkleinerung von r_A um 0,1 Å und eine Vergrößerung von r_K um 0,1 Å, so ergäbe sich, ohne eine entsprechend große Absolutänderung der Zellenperiode, eine Vergrößerung von r_K/r_A , die vollständig genügen würde, um den K -Zahl-Sprung [6] → [8] z. B. für die Rb- und K-Halogenide zu erklären, nicht aber z. B. eine [6] → [8]-Transformation des NaCl. Letzterer Transformationsdruck ist anscheinend noch nicht genau bestimmt worden, doch liegt er sicher oberhalb 100 kbar.

Die vorstehenden Ausführungen dürften gezeigt haben, daß sich die K -Zahl-Regel für alle Substanzgruppen bewährt und daß die üblichen kristalchemischen und valenzchemischen Vorstellungen wenigstens bis zu einigen 100 kbar weitgehend brauchbar bleiben.

Die Ausführungen dürften weiter gezeigt haben, daß die modernen Hochdruck-Hochtemperatur-Arbeitsmethoden in relativ wenig Jahren zu einer erstaunlichen Ausweitung unserer Kenntnisse vom Verhalten der Materie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur geführt haben und daß eine steile weitere Entwicklung zu erwarten ist, die vor allem zwei großen Arbeitsgebieten zugute kommen dürfte, das ist einerseits die systematische Synthese neuer Hochdruckphasen, insbesondere neuer technischer Werkstoffe, mit neuartigen Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten und zum andern die experimentelle Mineralogie, Petrologie und Geochemie der tieferen und tiefsten Erdschichten.