

## Die elektrischen Eigenschaften der Festkörper, ein Problem der chemischen Bindung\*

Von E. MOOSER\*\*

Cyanamid European Research Institute, Cologne/Genève

### Summary

The presence or absence of free conduction electrons in a solid depends essentially on the short-range interactions between the component atoms. The electrical properties of a solid may therefore be said to be determined by the chemical bond as characterized by composition and coordination configurations. Following a brief historical survey which shows how this fact gradually emerged from the ever increasing wealth of experimental data a qualitative explanation is given in terms of the tight-binding LCAO approximation. A series of polyanionic compounds and of compounds of the transition elements are discussed to illustrate the close relationship which exists between their electrical properties and their crystal chemistry.

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen den elektrischen Eigenschaften der Festkörper einerseits und ihrer chemischen Zusammensetzung und Struktur andererseits ist nicht neu. Schon 1925, also noch bevor die zu jener Zeit entstehende Quantenmechanik auf die Probleme der Festkörperphysik angewandt werden konnte, formulierte FRIEDERICH<sup>1</sup> auf Grund einer kritischen Sichtung des damals vorhandenen experimentellen Materials die folgenden Gesetzmäßigkeiten:

- «... in Verbindungen *bedingen* ungesättigte Valenzen des Metallatoms metallische elektrische Leitfähigkeit ... die entsprechenden gesättigten Verbindungen *leiten* den Strom äußerst schlecht.»
- «Die freien Wertigkeiten, d. h. die freien Wertigkeitselektronen, *rufen* im allgemeinen elektrische Leitfähigkeit *hervor* ...»
- «Verbindungen mit metallischer Leitfähigkeit (Elektronenleitfähigkeit) haben immer Atomgitter, nur Verbindungen ohne Elektronenleitfähigkeit können Ionengitter haben.»
- «Verbindungen mit Molekülgittern haben sie (*die freien Metallelektronen*), wie die Erfahrung zeigt, nicht.»

Diese FRIEDERICHschen Regeln, die für anorganische Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $A_m B_n$  formuliert wurden, weisen deutlich auf die wichtige Rolle hin, welche der chemischen Bindung am Zustandekom-

men spezifischer elektrischer Eigenschaften in Festkörpern zukommt. Leider gingen sie sehr schnell in der durch die Erfolge der Quantenmechanik ausgelösten Euphorie der Physiker verloren. Man hatte nämlich inzwischen gelernt, daß sich ein Elektron in einem Kristall so verhält, als ob es sich in einem die Struktur des Kristalls nachbildenden, periodischen Potential bewegen würde. Das zugehörige Spektrum der Elektronenzustände besteht aus Bändern abwechslungsweise erlaubter und verbotener Energien, deren Besetzung durch die Fermi-Statistik bestimmt ist. Dieses sogenannte Bändermodell läßt nach WILSON folgende Klassifizierung der Festkörper nach ihren elektrischen Eigenschaften zu: Falls die Zahl der Elektronen in einem Festkörper ausreicht, um das oberste besetzte Band bei der Temperatur  $T = 0^\circ\text{K}$  vollständig zu füllen, und falls dieses Band durch eine endliche Energie  $\Delta E$  vom nächst höheren getrennt ist, so ist der Festkörper ein Isolator. Wenn überdies für eine endliche Temperatur  $T \neq 0^\circ\text{K}$   $\Delta E < kT$  gilt, so wird der Isolator halbleitend. Ergibt sich dagegen bei  $T = 0$  nur eine teilweise Füllung des obersten besetzten Bandes, so ist der Festkörper ein metallischer Leiter.

Jede eingehende theoretische Diskussion der elektrischen Eigenschaften eines Festkörpers geht wesentlich von der Kenntnis seiner Bänderstruktur aus. Indessen ist zu beachten, daß die Berechnung von Bänderstrukturen auch heute noch sehr schwierig und zeitraubend ist und daß sie sich stets nur auf einen bestimmten Festkörper bezieht. Die Frage, ob chemische Zusammensetzung und Struktur eines Kristalls auf nichtleitende, halbleitende oder metallische Eigenschaften führen, läßt sich daher mit einer Bänderrechnung nicht allgemein beantworten, und es ist nicht verwunderlich, daß MEYER<sup>2</sup>, als er 1944 diese Frage stellte, die FRIEDERICHschen Regeln wieder aufgriff. Inzwischen hatte sich viel neues, experimentelles Material angesammelt, mit dem MEYER die ursprünglichen Regeln bestätigen und verschärfen konnte. Seine Ergebnisse, reduziert auf ihren wesentlichen Inhalt, klingen beinahe banal:

- Halbleiter und Isolatoren sind normale Valenzverbindungen. Verbindungen, welche den Valenzregeln nicht genügen oder eine von der Stöchiometrie abweichende Zusammensetzung haben, sind gute, metallische Leiter.

\* Vorgetragen in der Société Chimique de Fribourg, 12. November 1968.

\*\* Neue Adresse des Autors: Laboratoire de Physique Appliquée, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Avenue Ruchonnet 2, Lausanne.

<sup>1</sup> E. FRIEDERICH, *Z. Physik* 31 (1925) 813.

<sup>2</sup> W. MEYER, *Z. Elektrochem.* 50 (1944) 274.

Tabelle 1. Nichtmetallische Verbindungen mit kubisch dichtgepacktem Anionen-Teilgitter

Anionen Wertigkeit 1	2	3	4	Bruchteil der mit Kationen gefüllten Zwischengitterplätze	
				tetraedrisch	oktaedrisch
SnI <sub>4</sub>				1/8	
HgI <sub>2</sub>				1/4	
	$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			1/3	
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> HgI <sub>4</sub>	CdIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>			3/8	
AgI	ZnS	InSb	$\beta$ -SiC	1/2	
	AgInSe <sub>3</sub>	ZnGeP <sub>2</sub>		1/2	
	Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub>			1/2	
		Mg <sub>3</sub> As <sub>2</sub>		3/4	
		LiMgSb	Mg <sub>2</sub> Sn	1	
		Li <sub>3</sub> AlN <sub>2</sub>		1	
		Li <sub>5</sub> GeP <sub>3</sub>		1	
	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			1/8	1/2
		Li <sub>3</sub> Bi	Li <sub>2</sub> MgSn	1	1
CrCl <sub>3</sub>					1/3
CdCl <sub>2</sub>					1/2
NaCl	CdO				1

Trotz ihrer scheinbaren Banalität lassen diese beiden Sätze einige wichtige Schlüsse zu. So spricht man von normalen Valenzverbindungen, wenn durch die Verbindungsbildung die chemischen Partner ihre Wertigkeiten absättigen. Diese Absättigung findet auf mikroskopischem Maßstab, d.h. – von Randeffekten abgesehen – innerhalb weniger Formeleinheiten, statt. *Nichtleitung und Halbleitung sind daher eine Folge der Nahordnung und nicht des periodischen Gitterbaus.* Unseres Wissens war JOFFÉ<sup>3</sup> der erste, der diese Tatsache erkannte und zur Diskussion amorpher Halbleiter heranzog.

Der Absättigung der Wertigkeiten in Nichtleitern und Halbleitern entspricht nach dem Bändermodell ein vollständig gefülltes oberstes «Valenzband». Da die Wertigkeit eines Atoms im wesentlichen durch seine Valenzelektronenkonfiguration definiert ist, ergibt sich also eine Beziehung zwischen der Bänderbesetzung in nichtmetallischen Verbindungen und den Elektronenkonfigurationen ihrer chemischen Komponenten. MEYER<sup>2</sup> glaubte diese Beziehung wie folgt ausdrücken zu können: «Ein Nichtleiter liegt vor, wenn die Elektronenanzahl des metallischen Verbindungsbestandteiles edelgasähnlich ist.» Inzwischen hat die Erfahrung gezeigt, daß zwar die metallischen Verbindungspartner – die Kationen\* – die zur Füllung des Valenzbandes notwendigen Elektronen liefern, daß aber das Valenzband im allgemeinen von den Atomzuständen der Anionen\* gebildet wird. Während wir die theoretische Begründung dieser Aussage auf später verschieben, führen wir hier einige empirische Tatsachen auf, welche einerseits die wichtige Rolle der Anionen in Nichtmetallen unterstreichen und andererseits aufzeigen, daß die Kationen als «Elektro-nenlieferanten» wirken.

\* «Kation» bedeutet hier elektropositiver und «Anion» elektro-negativer Verbindungspartner. Eine Aussage über die effektiven Ladungen der Partner soll mit dieser Bezeichnung nicht gemacht werden.

<sup>3</sup> A. F. JOFFÉ, *Bull. Acad. Sci. U. R. S. S.* 15 (1951) 477.

Zunächst sei bemerkt, daß mit Ausnahme einiger weniger Hydride und Auride alle heute bekannten Halbleiter zu den Zintl-Phasen gehören, oder anders ausgedrückt, daß mindestens einer der Verbindungspartner dieser Halbleiter aus den Gruppen IVB bis VII B des periodischen Systems stammt und somit ein typischer Anionenbildner ist. Darüber hinaus kristallisieren etwa 90% dieser Halbleiter in Strukturen, denen das folgende Bauprinzip zugrunde liegt: Das Teilgitter der Anionen ist dicht gepackt, und zwar kommen sowohl kubische als auch hexagonale und kompliziertere dichte Kugelpackungen vor. Die Zwischengitterplätze dieser Kugelpackungen nehmen die Kationen auf, deren Zahl beschränkt ist einerseits durch die Zahl der Zwischengitterplätze selbst – pro Gitterplatz gibt es zwei mit tetraedrischer und einen mit oktaedrischer Umgebung – und andererseits durch die Bedingung, daß die von den Kationen beigebrachten Valenzelektronen ausreichen müssen, um die Wertigkeit der Anionen abzusättigen. Bei vorgegebener Anionenvalenz besteht also die Möglichkeit, im Kationen-Teilgitter Substitutionen vorzunehmen, die zwar nicht die Zahl und Wertigkeit der Kationen selbst, wohl aber die Zahl der Valenzelektronen der Kationen erhalten. In Tabelle 1 sind eine Reihe nicht metallischer Verbindungen aufgeführt, die mit einem kubisch dicht gepackten Anionen-Teilgitter diesem Bauprinzip gehorchen. Die primäre Bedeutung der Anionen in diesen Strukturen wird durch die Beschränkung der Substitutionen auf das Kationen-Teilgitter unterstrichen.

Für die Kationen ergeben sich aus dem beschriebenen Bauprinzip stets tetraedrische und oktaedrische Koordinationskonfigurationen. Die Koordination der Anionen dagegen hängt vom Füllungsgrad der Zwischengitterplätze ab. Immerhin übersteigt die Zahl der nächsten Kationennachbarn eines Anions 8 nicht. Diese relativ niedrigen Koordinationszahlen sind charakteristisch für nichtmetallische Verbindungen: Sieht man von ausge-

sprochenen polaren Substanzen ab, so bleibt das Verhältnis  $\frac{\text{Koordinationszahl}}{\text{Wertigkeit}}$  eines Atoms in einem Nichtmetall normalerweise kleiner als 3. Im Gegensatz dazu sind die Koordinationszahlen in Metallen im allgemeinen wesentlich höher als die entsprechenden Wertigkeiten, und diese Tatsache benutzte PAULING<sup>4</sup> als Ausgangspunkt für seine Valenzbindungstheorie der Metalle. Demnach bildet jedes Atom z. B. im metallischen Lithium eine kovalente Bindung mit einem seiner Nachbarn. Da jedes Atom 8 nächste und 6 nur wenig weiter entfernte übernächste Nachbarn hat, gibt es viele Arten, eine Bindung pro Atom auf die zwischenatomaren Lagen des Kristalls zu verteilen. Diese Verteilungen – die Valenzstrukturen – sind untereinander mehr oder weniger äquivalent und tragen daher alle zur Kohäsion des Kristalls bei: es kommt zur Resonanz zwischen den verschiedenen Valenzstrukturen. Weil jeder Platzwechsel einer Bindung vom Platzwechsel mindestens einer zweiten Bindung begleitet ist, spricht man von synchroner Resonanz. Diese Resonanz genügt indessen nicht, um z. B. den Unterschied von 32,4 kcal/g-Atom der Bildungswärmen von diatomarem und metallischem Lithium zu erklären. Neben den der synchronen Resonanz zugrunde liegenden Valenzstrukturen der Form  $\begin{array}{c} \text{Li-Li} \\ | \quad | \\ \text{Li-Li} \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{Li} \quad \text{Li} \\ | \quad | \\ \text{Li} \quad \text{Li} \end{array}$  postulierte daher PAULING, daß in Metallen polare Valenzstrukturen der Form  $\begin{array}{c} \text{Li}^+ \quad \text{Li} \\ | \quad | \\ \text{Li-Li}^- \end{array}$  existieren. Diese zusätzlichen Valenzstrukturen ermöglichen eine ungehinderte, nichtsynchrone Resonanz, welche die Deutung des Unterschieds der Bildungswärmen zuläßt. Damit sich diese ungehinderte Resonanz aber ausbilden kann, ist es notwendig, daß das Atom, das eine über seine Wertigkeit hinausgehende Zahl von Bindungen eingehen soll, in seiner Valenzschale leere, «metallische» Orbitale für diese Bindungen zur Verfügung hat. Wie die vollständige Besetzung des Valenzbandes in Nichtmetallen, ergibt sich also auch die partielle Füllung des obersten Bandes in Metallen aus den Elektronenkonfigurationen der chemischen Komponenten. Weil die Besetzung des obersten Bandes in Metallen aber nur insoweit definiert ist, als daß sie nicht vollständig sein darf, liefert der Zusammenhang zwischen Bänderbesetzung und Elektronenkonfigurationen keine einschneidende Bedingungen für Zusammensetzung und Struktur der Metalle.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in Halbleitern und Isolatoren: die für die vollständige Auffüllung ihrer Valenzbänder notwendige Bindungssättigung ist bestimmend für ihre Kristallchemie. Um diese Tatsache aufzuzeigen, sei kurz an die Beschreibung der Elektronenzustände in Kristallen erinnert. Die dem  $n$ -ten Band eines Kristalls angehörige Zustände  $\Phi_{nk}$  sind von der Form

$$\Phi_{nk} = u_{nk}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

wobei die Funktion  $u_{nk}(\mathbf{r})$  die Periodizität des Gitters aufweist, d. h. wenn  $\mathbf{R}_j$  der Ortsvektor des  $j$ -ten Gitterpunktes ist, so gilt

$$u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = u_{nk}(\mathbf{r}).$$

Zur Berücksichtigung der auf mikroskopischem Maßstab stattfindenden Sättigung der Bindungen in Nichtmetallen macht man mit Vorteil für  $u_{nk}(\mathbf{r})$  folgenden Ansatz (Näherung von gebundenen Elektronen her):

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_j e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)} \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j),$$

mit dem

$$\Phi_{nk} = \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j).$$

Die durch diesen Ansatz definierte Funktion  $\psi_n$  charakterisiert das  $n$ -te Band. Sie hängt nur von der Differenz  $\mathbf{r} - \mathbf{R}_j$  ab, d. h. sie ist in der Nähe des  $j$ -ten Gitterpunktes lokalisiert und kann somit als Linearkombination der Orbitale der in der unmittelbaren Umgebung dieses Gitterpunktes liegenden Atome konstruiert werden. Da wir nur an solchen Bändern interessiert sind, die nahe dem obersten besetzten Zustand liegen, genügt es im allgemeinen, zur Konstruktion der entsprechenden  $\psi_i$  die  $s$ - und  $p$ -Orbitale der Valenzschale der chemischen Komponenten heranzuziehen. Nur in Verbindungen der Übergangselemente müssen auch die  $d$ -Orbitale der nächst tieferen Schale mitberücksichtigt werden.

Die Konstruktion der  $\psi_i$  wird natürlich durch ihre Lokalisiertheit wesentlich erleichtert: Es braucht kein Übermaß an chemischer Intuition, um die den lokalen Bindungsverhältnissen gerecht werdenden  $\psi_i$  anzusetzen. So erscheint es vernünftig, die Valenzbänder von Ionenkristallen durch  $\psi_i$  zu beschreiben, die selbst Atomfunktionen sind. Valenz- und Leitungsbänder von kovalenten Kristallen mit Elektronenpaarbindungen dagegen werden mit solchen  $\psi_i$  gebildet, die man durch Linearkombination zweier Atomorbitale erhält, von denen jedes einem von zwei durch eine Paarbindung verknüpften Atomen angehört. In kovalenten Kristallen mit Resonanzbindungen schließlich kann man Valenz- und Leitungsbänder mit  $\psi_i$  beschreiben, die aus einem Orbital eines Atoms und je einem Orbital aller seiner Nachbarn linear kombiniert sind.

Die so angesetzten Funktionen  $\psi_i$  haben die Eigenschaften aller nach der Methode der Linearkombination von Atomorbitalen konstruierten Wellenfunktionen. Die wichtigsten dieser Eigenschaften sind unabhängig von Struktur und chemischer Zusammensetzung des Festkörpers, dessen Bänder die  $\psi_i$  beschreiben sollen. Insbesondere gilt ganz allgemein (siehe z. B. HULLIGER und MOOSER<sup>5</sup>):

1. Man kann zwischen bindenden, nicht-bindenden und anti-bindenden  $\psi_i$  unterscheiden.

<sup>4</sup> L. PAULING, *Proc. Roy. Soc. A* 196 (1949) 343.

<sup>5</sup> F. HULLIGER und E. MOOSER, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 2 (1965) S. 330.

2. Die Zahl der  $\psi_i$  ist gleich der Zahl der Atomorbitale, aus denen sie konstruiert wurden, d. h. die  $\psi_i$  korrelieren mit den Orbitalen der chemischen Komponenten eines Festkörpers.
3. Für die nicht-bindenden  $\psi_i$ , die im wesentlichen selbst spezielle Kationen- oder Anionenorbitale sind, ist diese Korrelation trivial.
4. In der bindenden Linearkombination, welche einer Paarbindung zwischen einem Anion und einem Kation entspricht, ist das Gewicht des Anionenorbitals größer als das des Kationenorbitals (das Anion ist elektronegativer als das Kation). Das Umgekehrte ist der Fall für ein anti-bindendes  $\psi_i$ . Man sagt daher, daß die bindenden  $\psi_i$  mit den Anionenorbitalen, die anti-bindenden dagegen mit den Kationenorbitalen korrelieren.
5. Die bindenden und anti-bindenden  $\psi_i$ , die einer Bindung zwischen zwei gleichen Atomen entsprechen, korrelieren mit den gleichen Atomorbitalen. In der Gegenwart von Paarbindungen zwischen Anionen allein oder zwischen Kationen allein gilt also folgendes: Die Hälfte der Anionenorbitale (Kationenorbitale), die an Anion-Anion-(Kation-Kation)-Bindungen beteiligt sind, korrelieren mit bindenden, die andere Hälfte aber mit anti-bindenden  $\psi_i$ .
6. Wenn man zwischen den mit Anionenorbitalen und den mit Kationenorbitalen korrelierenden nicht-bindenden  $\psi_i$  unterscheidet, so gilt allgemein, daß  $\psi_i$  mit dem gleichen Bindungscharakter auf Zustände  $\Phi_{ik}$  mit ähnlichen Energien führen.

Aus dem letzten der obigen 6 Punkte darf man schließen, daß die den verschiedenen  $\psi_i$  gleichen Bindungscharakters entsprechenden Bänder miteinander überlappen und so ein einziges zusammengesetztes Band bilden. Offensichtlich ist in Nichtmetallen ein solches zusammengesetztes Band gerade vollständig mit Elektronen aufgefüllt, und die Sättigung der Bindungen verlangt, daß dieses Band alle jene  $\Phi_{ik}$  enthalte, die den bindenden und den mit Anionenzuständen korrelierenden nicht-bindenden  $\psi_i$  entsprechen.

Wenn in einem Kristall die Anionen nur Kationennachbarn haben, korrelieren nach Punkt 4 sämtliche bindenden  $\psi_i$  mit Anionenzuständen. Zusammen mit möglicherweise vorhandenen nicht-bindenden Anionenzuständen enthält also das zu füllende Band so viele Zustände, als es *s*- und *p*-Orbitale in den Valenzschalen der  $N_a$  Anionen pro Volumeneinheit gibt, d. h. im ganzen  $4 N_a$  Zustände. Wenn aber jedes Anion im Mittel  $B_a$  Bindungen mit benachbarten Anionen eingeht, werden nach Punkt 5  $\frac{1}{2}N_a B_a$  Anionenorbitale anti-bindend. Um diesen Betrag verringert sich also die Zahl der zu besetzenden Zustände. Dagegen erhöht sie sich bei Anwesenheit von Kation-Kation-Bindungen um  $\frac{1}{2}N_c B_c$ , denn so viele Kationenorbitale werden bindend, falls jedes der im Einheitsvolumen enthaltenen  $N_c$  Kationen durchschnittlich  $B_c$  Bindungen mit Kationennachbarn

eingeht. Das zu füllende Band eines Nichtleiters enthält demnach im ganzen  $4 N_a - \frac{1}{2} N_a B_a + \frac{1}{2} N_c B_c$  Zustände, von denen jeder 2 Elektronen mit antiparallelem Spin aufnehmen kann. Wenn wir, zur Vermeidung des Problems der *d*-Elektronen, zunächst von den Verbindungen der Übergangselemente absehen, so reicht offenbar die Zahl  $n_a + n_c$  der in der Volumeneinheit enthaltenen Valenzelektronen der Anionen und Kationen eines Nichtleiters gerade aus, um diese Zustände vollständig zu besetzen, d. h. es gilt:

$$n_a + n_c = 2(4N_a - \frac{1}{2}N_a B_a + \frac{1}{2}N_c B_c). \quad (1)$$

Berücksichtigt man noch die empirische Tatsache, daß in Nichtmetallen und insbesondere in Halbleitern die Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten, gleichartigen Atomen als Paarbindung beschrieben werden kann, dann darf man die experimentell schwer zugänglichen Größen  $B_a$  und  $B_c$  durch die mittlere Zahl  $C_a$  der Anionennachbarn pro Anion und diejenige  $C_c$  der Kationennachbarn pro Kation ersetzen und erhält schließlich:

$$\frac{n_a + n_c - N_c C_c}{N_a} + C_a = 8. \quad (2)$$

Diese Beziehung gilt für Nichtmetalle. Die in ihr enthaltenen Konzentrationen  $N_a$ ,  $N_c$ ,  $n_a$  und  $n_c$  sind durch die chemische Zusammensetzung, die partiellen Koordinationszahlen  $C_a$  und  $C_c$  durch die Kristallstruktur gegeben. Man kann daher sagen, daß sie die Kristallchemie der Nichtmetalle wesentlich bestimmt. Ihre Bedeutung läßt sich aus folgenden Anwendungen auf elementare Halbleiter und auf Polyverbindungen sehr anschaulich demonstrieren.

In elementaren Halbleitern hat man:  $n_c = N_c = C_c = 0$ . Damit wird (2):

$$\frac{n_a}{N_a} + C_a = 8.$$

Da die Zahl  $\frac{n_a}{N_a}$  der Valenzelektronen pro Atom gleich der Nummer *N* der Gruppe des periodischen Systems ist, in der das Atom steht, ergibt sich also sofort, daß die Strukturen der halbleitenden Elemente (Si, Ge,  $\alpha$ -Sn, weißer und schwarzer P, S, Se und Te) der Hume-Rotheryschen 8-N-Regel gehorchen, daß also die Koordinationszahlen *C* in diesen Strukturen gegeben sind durch

$$C = 8 - N. \quad (3)$$

Es gibt indessen auch metallische «8-N-Strukturen». Als Beispiel dafür sei die *A*7-Struktur der Halbmetalle As, Sb und Bi erwähnt. In ihr hat zwar jedes Atom die der 8-N-Regel entsprechenden drei nächsten Nachbarn. Darüber hinaus aber hat jedes Atom noch drei übernächste Nachbarn, die nur wenig weiter entfernt liegen. Damit ergibt sich eine effektive Koordinationszahl, die größer als 3 ist, die Bindungen sind nicht mehr vollstän-

dig abgesättigt, und der halbmetallische Charakter von As, Sb und Bi wird verständlich.

In Verbindungen mit Polyanionen, d. h. in Verbindungen, in denen die Anionen unter sich Bindungen eingehen, hat man mit  $C_a \neq 0$ ,  $C_c = 0$ :

$$C_a = 8 - \frac{n_a + n_c}{N_a} \quad (4)$$

Wenn  $C_a$  nicht eine mittlere Koordinationszahl darstellt, sondern tatsächlich die Koordinationszahl der

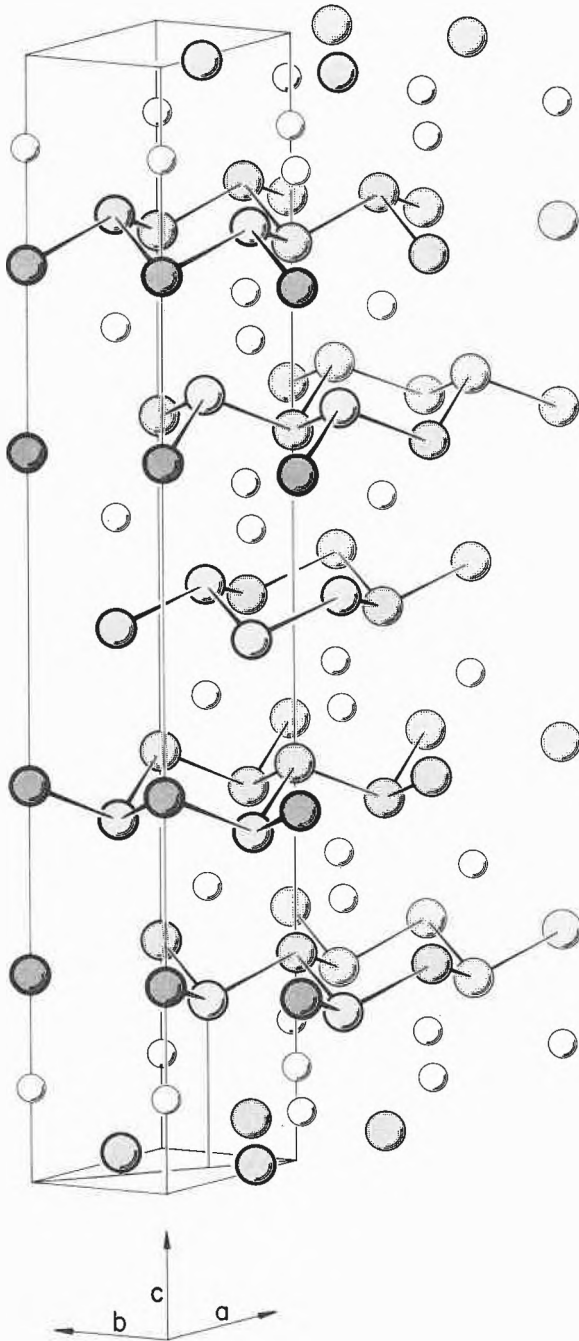


Abb.1. Die Struktur des  $\text{CaGe}_2$

Anionen im Anionenteilgitter ist, so ergibt sich aus der Ähnlichkeit von (4) und (3), daß dieses Teilgitter der 8-N-Struktur eines Elements der Gruppennummer

$$N = \frac{n_a + n_c}{N_a} \text{ ähnlich sein muß.}$$

Dieses Bauprinzip, das von BUSMANN<sup>6</sup> zum erstenmal erkannt wurde, ist in den Strukturen vieler Verbindungen mit Polyanionen realisiert. Wir erwähnen als erstes Beispiel  $\text{CaGe}_2$ , in dem der (nur formale) Übergang der zwei 4s-Elektronen der Ca-Atome auf die Ge-Atome diesen eine Elektronenkonfiguration geben, wie sie dem As entspricht. Man findet daher als Teilgitter der Ge-Atome dieselben dreikoordinierten Schichten wieder, aus denen die A 7-Struktur von As aufgebaut ist (Abb.1), und nach dem oben über As Gesagten ist es nicht verwunderlich, daß auch  $\text{CaGe}_2$  halbmetallisch ist. Andere Halbmetalle mit derselben Struktur sind  $\text{CaSi}_2$  und  $\text{SrSi}_2$ .

Auch in  $\text{KGe}$  ergänzen die Valenzelektronen der Kationen die Elektronenkonfiguration der Ge-Atome zu derjenigen des As. In diesem Fall bildet sich aber ein Anionenuntergitter, bestehend aus  $\text{Ge}_4$ -Tetraedern, aus welchem somit die Molekülstruktur des weißen P imitiert.  $\text{KGe}$  ist halbleitend, und es ist wahrscheinlich, daß alle andern Vertreter dieser Struktur, nämlich  $\text{KSi}$ ,  $\text{RbGe}$ ,  $\text{CsSi}$  und  $\text{CsGe}$ , auch nichtmetallisch sind.

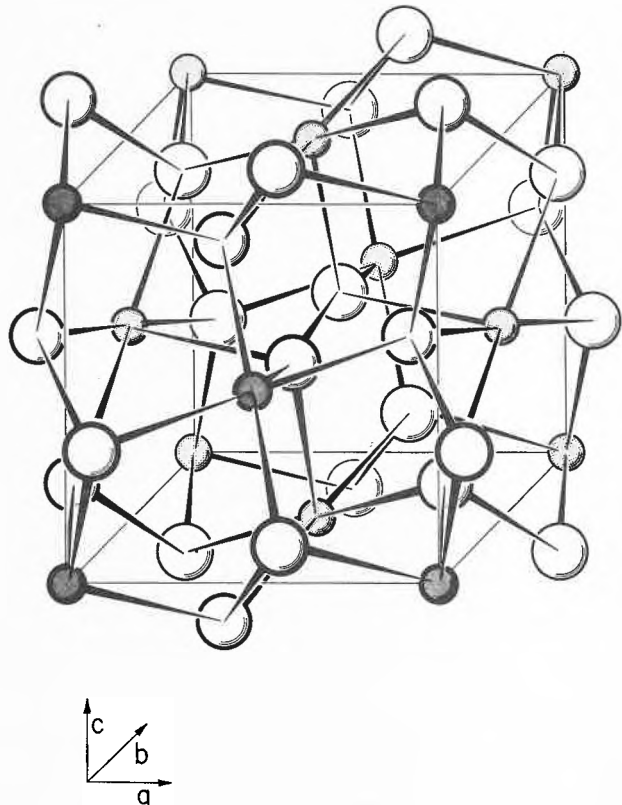


Abb.2. Die Pyritstruktur

<sup>6</sup> E. BUSMANN, *Z. anorg. Chem.* 313 (1961) 90.

Eine Nachbildung der Elektronenkonfigurationen der Elemente der 6. Gruppe und damit Anionenuntergitter in Form von Zickzack- und Spiralketten findet man in den nichtmetallischen Strukturen von LiAs und  $\text{ZnP}_2$ , in denen auch die Verbindungen NaSb und KSb bzw.  $\text{CdP}_2$  kristallisieren. In der Pyritstruktur (Abb. 2) schließlich, die nicht nur im namengebenden  $\text{FeS}_2$ , sondern auch in sehr vielen anderen Verbindungen der Übergangselemente auftritt, gruppieren sich die Anionen zu diatomaren Molekülen. Das Anionenuntergitter bildet also hier die 8-N-Strukturen der 7. Gruppe nach, und man darf nach (4) erwarten, daß  $\frac{n_a + n_c}{N_a} = 7$ . Damit dies tatsächlich zutrifft, muß man in der Zahl  $n_c$  der Valenzelektronen des Eisens nur die zwei 4s-Elektronen, nicht aber die sechs 3d-Elektronen berücksichtigen. Der Frage, wo die überschüssigen d-Elektronen in Verbindungen der Übergangselemente unterzubringen sind, werden wir uns nun zuwenden (siehe auch HULLIGER und MOOSER<sup>7</sup>).

Zunächst sei bemerkt, daß der d-Elektronen-Überschuß im hier gebrauchten Sinn überhaupt nur in nichtmetallischen Verbindungen, und zwar wie folgt, definiert ist: Im allgemeinen übersteigt die Zahl  $n_a + n_c$  der Valenzelektronen bei Mitberücksichtigung der äußersten d-Elektronen der Kationen die Zahl der in Nichtmetallen zu besetzenden Zustände. Anstelle von (1) hat man daher:

$$n_a + n_c \geq 2(4N_a - \frac{1}{2}N_a C_a + \frac{1}{2}N_c C_c), \quad (5)$$

wo einmal mehr  $B_a$  durch  $C_a$  und  $B_c$  durch  $C_c$  substituiert wurden. Die Differenz zwischen den beiden Seiten dieser Ungleichung definiert tatsächlich einen d-Elektronen-Überschuß  $\nu$  und daher eine «Elektronenkonfiguration  $d^\nu$  in der Verbindung», wobei

$$\nu = \frac{n_a + n_c - N_a(8 - C_a)}{N_c} - C_c. \quad (6)$$

Oft ist es zweckmäßig, anstelle der partiellen Koordinationszahlen  $C_a$  und  $C_c$  die totalen Koordinationszahlen  $\Gamma_a$  und  $\Gamma_c$  zu verwenden, welche angeben, wie viele nächste Nachbarn, gleichgültig welcher Art, im Mittel jedes Anion bzw. jedes Kation hat. Da die Zahl  $N_a(\Gamma_a - C_a)$  der Linien, die man von allen Anionen zu ihren nächsten Kationennachbarn ziehen kann, gleich der Zahl  $N_c(\Gamma_c - C_c)$  der Linien ist, die man von den Kationen zu ihren nächsten Anionennachbarn ziehen kann, gilt:

$$N_a \Gamma_a - N_c \Gamma_c = N_a C_a - N_c C_c,$$

und damit wird (6):

$$\nu = \frac{n_a + n_c - N_a(8 - \Gamma_a)}{N_c} - \Gamma_c. \quad (7)$$

<sup>7</sup> F. HULLIGER und E. MOOSER, *J. Physic. Chem. Solids* 26 (1965) 429.

Wenn man berücksichtigt, daß die äußersten d-Elektronen eines Atoms einige der Eigenschaften innerer Elektronen bewahren, so erscheinen die folgenden zusätzlichen Annahmen, die eine noch weiter gehende Charakterisierung der d-Elektronen-Konfiguration im Kristall gestatten, durchaus gerechtfertigt:

1. Die d-Bänder sind schmal, und ihre relativen Lagen auf der Energieskala sind bestimmt durch die Aufspaltung der d-Zustände des Kations im Kristallfeld seiner Liganden.
2. Die Spinpaarungsenergie in den d-Bändern darf nicht vernachlässigt werden.

Falls diese beiden Annahmen richtig sind – und das trifft für Nichtmetalle zu –, dann lassen sich die Ergebnisse der Kristallfeldtheorie auf die d-Bänder anwenden. Wenn also die Spinpaarungsenergie größer ist als die Kristallfeldaufspaltung, folgt daher sofort, daß jedes d-Band zunächst mit  $N_c$  Elektronen gleichen Spins aufgefüllt werden muß, bevor es Elektronen mit antiparallelem Spin aufnehmen kann, und man spricht von d-Elektronen-Konfigurationen mit hohem Spin. Wenn, im Gegensatz dazu, die Kristallfeldaufspaltung größer ist als die Spinpaarungsenergie, dann muß jedes der d-Bänder zunächst mit  $N_c$  Elektronenpaaren mit antiparallelem Spin besetzt werden, bevor die höher liegenden Bänder aufgefüllt werden. In diesem Fall spricht man von Konfigurationen mit niedrigem Spin.

Die Möglichkeit, die Besetzung der d-Bänder in dieser Weise zu spezifizieren, erlaubt es, die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen der Übergangselemente zu interpretieren. Darüber hinaus aber ergeben sich wichtige Aufschlüsse über die Kristallchemie dieser Verbindungen. Gewisse d-Elektronen-Konfigurationen sind nämlich Jahn-Teller-stabil in

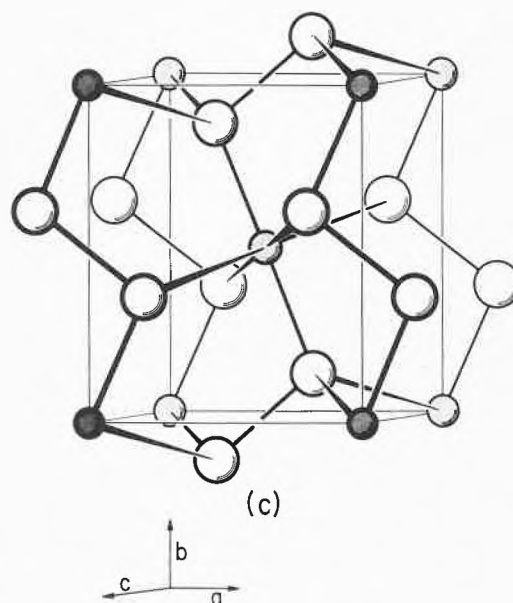


Abb. 3. Die Markasitstruktur



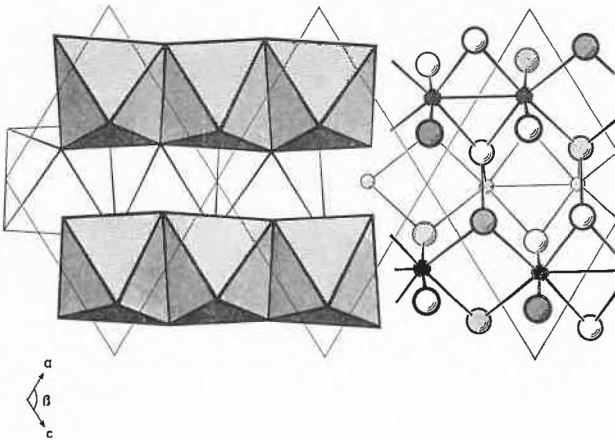


Abb. 4. Die Arsenopyritstruktur

bezug auf die Symmetrie der Kationenkoordinationspolyeder, während andere instabil sind und damit auf starke Gitterverzerrungen führen. Wir wollen diese Zusammenhänge am Beispiel der Pyrit-, Markasit- und Arsenopyritstrukturen (Abb. 2, 3, und 4) aufzeigen. In all diesen Strukturen hat jedes Anion einen Anionennachbarn ( $B_a = C_a = 1$ ) und drei Kationennachbarn, die zusammen die vier Ecken eines deformierten Tetraeders besetzen. Die Kationen dagegen sind von je sechs Anionen umgeben, die ein deformiertes Oktaeder aufspannen. In der Pyritstruktur haben benachbarte Oktaeder gemeinsame Ecken, in der Markasit- und Arsenopyritstruktur dagegen gemeinsame Kanten. Da der Kation-Kation-Abstand über die gemeinsamen Kanten hinweg gemessen verhältnismäßig kurz ist, lassen sich in der Markasit- und der Arsenopyritstruktur lineare Kationenketten erkennen, und der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Strukturen besteht darin, daß in der ersteren alle Kettenglieder die gleiche Länge haben, während in der letzteren kurze und lange Glieder abwechseln. Das Auftreten kurzer Kettenglieder ist ein Indiz dafür, daß sich in der Arsenopyritstruktur Kation-Kation-Bindungen bilden ( $B_c = C_c = 1$ ), d. h. daß sich nicht nur die Anionen, sondern auch die Kationen paarweise zu Molekülen vereinigen. Dadurch wird die Koordinationszahl  $\Gamma_c$  der Kationen im Arsenopyrit gegenüber derjenigen im Markasit um 1 auf 7 erhöht.

Nach dieser kurzen Beschreibung der Koordinationsverhältnisse in den drei uns interessierenden Strukturen wenden wir uns zunächst den Markasitphasen zu. In den über 20 bekannten Verbindungen mit Markasitstruktur treten die Konfigurationen  $d^2$ ,  $d^4$  und  $d^6$  auf. In der Tat verifiziert man leicht, daß z. B. für  $\text{CrSb}_2$  mit  $\frac{n_a}{N_c} = 10$ ,  $\frac{n_c}{N_c} = 6$ ,  $\frac{N_a}{N_c} = 2$ ,  $C_a = 1$ ,  $C_c = 0$ ,  $\Gamma_a = 4$  und  $\Gamma_c = 6$  sofort aus (6) und (7) der Wert  $\nu = 2$  folgt. Ähnlich ergeben sich bei gleichbleibendem  $\frac{N_a}{N_c}$ ,  $C_a$ ,  $C_c$ ,  $\Gamma_a$  und  $\Gamma_c$  für  $\text{FeAs}_2$  ( $\frac{n_a}{N_c} = 10$ ,  $\frac{n_c}{N_c} = 8$ ) der Wert  $\nu = 4$  und

für  $\text{FeSe}_2$  ( $\frac{n_a}{N_c} = 12$ ,  $\frac{n_c}{N_c} = 8$ ) der Wert  $\nu = 6$ . Bei Berücksichtigung der magnetischen Eigenschaften der betrachteten Phasen findet man überdies, daß sich die Spinnomente der  $d$ -Elektronen zwar in den Konfigurationen  $d^4$  und  $d^6$ , nicht aber in  $d^2$  kompensieren.

Die Verschiedenheit der Elektronenkonfigurationen der Kationen spiegelt sich in den kristallographischen Achsenverhältnissen  $\frac{c}{a}$  und  $\frac{c}{b}$  der Markasitphasen wider. So findet man bei den  $d^6$ -Markasiten  $\frac{c}{a} \simeq 0,74$  und  $\frac{c}{b} \simeq 0,62$ , bei den  $d^2$ - und den  $d^4$ -Markasiten dagegen  $\frac{c}{a} \simeq 0,55$  und  $\frac{c}{b} \simeq 0,48$ . Wegen dieser beträchtlichen Unterschiede faßt man die  $d^2$ - und  $d^4$ -Markasite oft unter dem Namen Loellingite zusammen. Da die Achsenverhältnisse  $\frac{c}{a}$  und  $\frac{c}{b}$  die Form der Koordinationsoktaeder der Kationen bestimmen, verhält sich in den  $d^6$ -Markasiten die zu den Kationenketten parallel verlaufende Oktaederkante zur Kante senkrecht dazu wie 1,14 : 1, während das gleiche Verhältnis in den Loellingiten 0,74 beträgt. In den normalen Markasiten sind daher die Koordinationsoktaeder entlang den Kationenketten etwas gedehnt, in den Loellingiten sind sie stark zusammengepreßt. Diese Deformationen lassen sich wie folgt erklären. Die  $d^6$ -Konfiguration mit niedrigem Spin ist Jahn-Teller-stabil in bezug auf die Oktaedersymmetrie, denn sechs Elektronen reichen aus, um die dieser Symmetrie entsprechenden drei tiefliegenden  $d\gamma$ -Zustände aufzufüllen. Da in diesem Fall eine Deformation der Oktaeder und damit eine weitere Aufspaltung der  $d$ -Zustände keinen Energiegewinn bringen kann, darf man erwarten, daß die  $d^6$ -Konfiguration in den Strukturen mit den kleinsten Deformationen auftritt. Dies sind aber bei der hier gegebenen chemischen Zusammensetzung gerade die normale Markasit- und die Pyritstruktur. In beiden beträgt die mittlere Abweichung der Oktaederwinkel nur etwa 5% des Idealwerts von  $90^\circ$ , und man findet daher die  $d^6$ -Konfiguration mit niedrigem Spin nicht nur in normalen Markasiten, sondern auch in vielen Pyritphasen.  $\text{FeS}_2$  und  $\text{FeSe}_2$  haben beide eine normale Markasit- und eine Pyritmodifikation. Mit vollbesetzten  $d\gamma$ -Zuständen sind die  $d^6$ -Markasite und Pyrite nichtmetallisch, und ihre Kationen tragen kein magnetisches Moment.

Im Gegensatz dazu sind die in den Loellingiten auftretenden Konfigurationen  $d^2$  mit hohem und  $d^4$  mit niedrigem Spin Jahn-Teller-instabil in bezug auf die Oktaedersymmetrie. Das Zusammenpressen der Oktaeder entlang der Kationenketten bewirkt nämlich eine Aufspaltung der drei  $d\gamma$ -Zustände derart, daß zwei Zustände auf der Energieskala absinken, während der dritte ansteigt. Da die beiden tiefsten Zustände die zwei bzw. vier überschüssigen  $d$ -Elektronen der Loellingite aufnehmen können, ergibt sich also in diesem Fall aus der Oktaederdeformation ein Energiegewinn. Mit zwei Elek-

tronen sind die tiefsten  $d$ -Zustände des  $d^2$ -Loellingits  $\text{CrSb}_2$  halb besetzt. Bei nichtverschwindender Spinpaarungsenergie erklärt sich somit das magnetische Moment, das zwei nichtkompensierten Spins pro Kation entspricht und das den Antiferromagnetismus des  $\text{CrSb}_2$  bedingt. Die nichtverschwindende Spinpaarungsenergie liefert auch die Deutung für die Halbleitereigenschaften von  $\text{CrSb}_2$ : damit ein Elektron sich in den partiell gefüllten  $d$ -Zuständen frei durch den Kristall bewegen kann, muß man ihm mindestens die Spinpaarungsenergie zuführen, d.h. die Elektronenleitung im  $\text{CrSb}_2$  ist mit einer Aktivierungsenergie verknüpft. Die nichtmetallischen Eigenschaften der  $d^4$ -Loellingite und die Abwesenheit eines magnetischen Moments auf ihren Kationen aber erklärt sich aus der vollständigen Besetzung der zwei untersten  $d$ -Zustände durch vier Elektronen.

Mit einer Valenzelektronenkonzentration von  $\frac{n_a + n_c}{N_c} = 19$  würde sich in den Arsenopyritphasen ( $\text{FeAsS}$ ,  $\text{CoAs}_2$  usw.) bei Nichtberücksichtigung der Kation-Kation-Bindung aus (6) oder (7) der Wert  $\nu = 5$  ergeben. Dieser Wert kann aber ganz offensichtlich nicht stimmen, denn in keiner der etwa 35 bekannten Arsenopyritphasen tragen die Kationen ein magnetisches Moment. Nimmt man hingegen an – und dies wird durch die abwechselungsweise kurzen und langen Glieder in den Kationenketten nahegelegt –, daß die Kationen paarweise zu diatomaren Molekülen verbunden sind, so findet man mit  $B_c = C_c = 1$ ,  $I_c = 7$  den Wert  $\nu = 4$ . Aufgrund einer  $d^4$ -Konfiguration mit niedrigem Spin lassen sich die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Arsenopyrite wie diejenigen der  $d^4$ -Loellingite deuten.

Zum Auftreten von diatomaren Kationenmolekülen in der Arsenopyritstruktur sei bemerkt, daß die  $d_{xy}$ -Orbitale benachbarter Kationen entlang den Kationenketten beträchtlich überlappen (siehe Abb. 5). Da jedes dieser Orbitale nur ein Elektron enthält, bildet sich zwischen je zwei benachbarten Kationen eine  $d\sigma$ -Bindung. Aus den zwei an einer Bindung beteiligten Atomorbitalen entstehen somit im Kristall ein bindender und ein anti-bindender Zustand. Mit zwei Elektronen pro Kationenmolekül ist der bindende Zustand vollständig besetzt.

Neben der Kationenkette der Arsenopyritstruktur gibt Abb. 5 auch die Kationenketten der Loellingit- und der Markasitstruktur wieder. Die angedeuteten Umrisse der Koordinationsoktaeder entsprechen den tatsächlich gemessenen Kantenverhältnissen, und man erkennt, wie die leerbleibenden  $d_{xy}$ -Orbitale in den Loellingiten ein Zusammenpressen der Oktaeder ermöglichen, während die elektrostatische Abstoßung zwischen den vollständig

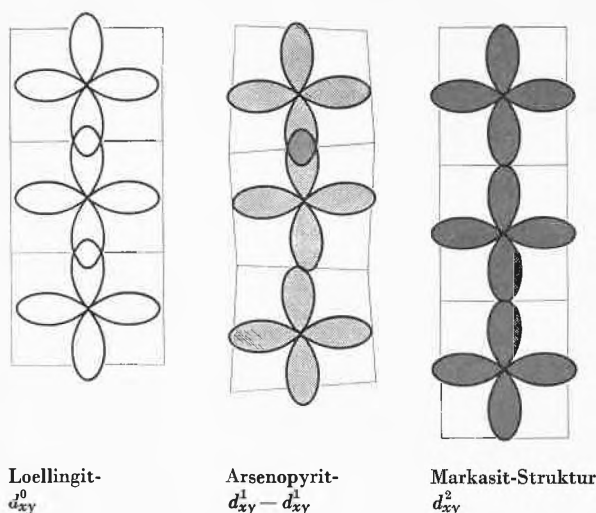


Abb. 5. Die Kationenketten in den Loellingit-, Arsenopyrit- und Markasitstrukturen

besetzten  $d_{xy}$ -Orbitalen in der normalen Markasitstruktur auf eine Dehnung der Oktaeder führt.

Wir haben oben gesehen, daß die Pyritstruktur in Verbindung mit der Jahn-Teller-stabilen  $d^8$ -Konfiguration mit niedrigem Spin auftritt. Da diese Struktur unter den hier betrachteten die höchste Symmetrie hat, ist es nicht erstaunlich, daß man sie auch in Verbindung mit den Jahn-Teller-stabilen Konfigurationen  $d^5$  und  $d^8$  mit hohem Spin antrifft. Als Beispiele von  $d^5$ - und  $d^8$ -Pyriten seien die beiden Verbindungen  $\text{MnS}_2$  bzw.  $\text{NiS}_2$  erwähnt. Obwohl in  $\text{MnS}_2$  die fünf  $d$ -Zustände des Mn und in  $\text{NiS}_2$  die zwei  $d\varepsilon$ -Zustände des Ni nur halb besetzt sind, haben beide Verbindungen nichtmetallische Eigenschaften. Der Grund dafür ist wie im  $\text{CrSb}_2$  in der in den  $d$ -Zuständen nicht zu vernachlässigenden Spinpaarungsenergie zu suchen.

Die obige Diskussion hat gezeigt, daß die im Titel des Vortrages enthaltene These gerechtfertigt ist: es besteht tatsächlich ein sehr enger Zusammenhang zwischen den Koordinationskonfigurationen – den chemischen Bindungen – und den elektrischen Eigenschaften der Festkörper. Bei bekannter Struktur lassen sich im allgemeinen Aussagen machen über den zu erwartenden Leitungscharakter eines Kristalls, und umgekehrt geben die elektrischen Eigenschaften bei nicht bekannter Struktur Auskunft über ein eventuelles Auftreten von Polyanionen oder Polykationen. Damit wird dem PAULINGschen magnetischen Kriterium ein elektrisches Kriterium an die Seite gestellt, das für den Kristallchemiker von einiger Bedeutung ist.