

Strukturchemie und Phasenbeziehungen
der intermetallischen Phasen
des Zweistoffsystems Iridium–Zink
und ternärer Substitutionsvarianten mit Magnesium

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Wolfgang Hornfeck

aus
Abtsroda

Marburg/Lahn, 2010

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 27.5.2010 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Harbrecht
Zweitgutachter: Prof. Dr. Ulrich Müller
Weitere Prüfer: Prof. Dr. Lars-Oliver Essen
Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim
Tag der mündlichen Prüfung: 11.6.2010

© Wolfgang Hornfeck (2010). Satz mit L^AT_EX 2_ε.

Die der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden im Zeitraum von Januar 2003 bis August 2007 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in dem von Prof. Dr. Bernd Harbrecht geleiteten Arbeitskreis durchgeführt.

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Marburg, den 11.6.2010



„Die Lehrmeister früherer Epochen“, so rief er, „haben, indem sie das Unmögliche gewollt und versprochen, im Grunde nichts erreicht. Demgegenüber verheißen uns die Gelehrten der heutigen Zeit sehr wenig. Sie wissen ja, daß die Transmutation der unedlen in Edelmetalle ein Ding der Unmöglichkeit, daß das Arcanum des Lebens eine Chimäre ist! Die Naturforscher von heute, deren Hände lediglich vom Schmutze befleckt scheinen, und deren Augen nichts anderes kennen denn das Mikroskop und den Schmelztiigel – *sie* haben die wahren Wunder vollbracht! Sie spüren der Natur bis in ihre verborgensten Tiefen nach und legen uns deren innere Vorgänge dar. Sie schwingen sich empor zu den Höhen des Himmels, und sie haben das Geheimnis unseres Blutkreislaufes entschleiert. Sie haben die Beschaffenheit unserer Atemluft entdeckt und sich neue, nahezu unbegrenzte Kräfte dienbar gemacht. Sie gebieten den Donnerschlägen des Himmels, vermögen es, die Erde erbeben zu lassen, und spotten der Welt des Unsichtbaren mit deren eigenen Phantomen!“^[1]

Hinweise zu dieser Arbeit

Allgemeines Die vorliegende Arbeit wurde mit großer Sorgfalt erstellt, insoweit bei den Experimenten vor allem Wert auf ihre Reproduzierbarkeit und bei den daraus abgeleiteten Resultaten auf ihre Selbstkonsistenz gelegt wurde. Über die Mitteilung jedes noch verbliebenen, durch einen aufmerksamen Leser gefundenen Fehlers, ist der Autor dankbar (Wolfgang.Hornfeck@web.de).

Literaturzitate Die Angabe von Literaturziten erfolgt in der Reihenfolge ihres Auftretens im Text durch hochgestellte, in eckige Klammern gefasste Nummern, wobei im jeweiligen Kontext als besonders wichtig erachtete Quellen durch einen zusätzlichen Stern gekennzeichnet sind.

Verwendete Einheiten und Umrechnungen Bei der Angabe der numerischen Werte von Meßgrößen sind durchgehend die durch das SI-Einheitensystem festgelegten Einheiten verwendet worden, mit Ausnahmen für Temperatur- und Druckangaben, die in Grad Celsius bzw. Bar angegeben sind. Die Umrechnung in die SI-Einheiten Kelvin und Pascal ist allerdings einfach und durch die Größengleichungen

$$T/\text{K} = 273,15 + \vartheta/^\circ\text{C}, \text{ und} \tag{0.0.1}$$

$$p/\text{Pa} = 10^{-5} p/\text{bar} \tag{0.0.2}$$

gegeben. Alle Längenangaben erfolgen in Metern, die Umrechnung zu der in der Kristallographie gebräuchlichen Einheit Ångström erfolgt nach

$$l/\text{Å} = 10^{-10} l/\text{m}. \tag{0.0.3}$$

CAS- und CSD-Nummern der synthetisierten Legierungen Die folgende Übersicht enthält die bei Fertigstellung dieser Arbeit bekannten CAS- und CSD-Nummern für die binären Legierungen $\text{Ir}_x\text{Zn}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$).¹

Notation zur Kennzeichnung der Präparate Die Kennzeichnung der in dieser Arbeit referierten Proben ergibt sich in beinahe allen Fällen aus den Initialen der an der Synthese beteiligten Personen kombiniert mit einer fortlaufenden Numerierung. Es bedeuten im Einzelnen: Wolfgang Hornfeck (wh), Michael Rajamathi (mr), Patrick Bolze (pb), Julia Getze (jg), Sebastian Würtz (sw), Yuan Yuan (yy), Sabine Kirmse (sk), Anne Kaster (ak), Christian Hasewinkel (ch), Andreas

¹Die CAS-Nummer (*CAS registry number*) ist eine, durch den *Chemical Abstracts Service* für jede in der Literatur beschriebene chemische Substanz definierter Zusammensetzung vergebene, *eindeutige* Kennzeichnung derselben. Die Nummer dient als Referenz bei jeder weiteren Erwähnung der Substanz in der erfassten chemischen Literatur und ist deshalb, aufgrund der Unabhängigkeit von der sonst zur Bezeichnung des Stoffes verwendeten chemischen Nomenklatur, etwaigen Trivialnamen und dabei möglicherweise auftretender nationalsprachlicher Unterschiede, insbesondere bei der Literaturrecherche von großem Nutzen. Die CSD-Nummer dient dem Auffinden der in der *Inorganic Crystal Structure Database* ICSD beim Fachinformationszentrum Karlsruhe hinterlegten Kristallstrukturdaten (FIZ Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland. crysdata@fiz-karlsruhe.de). Weitere Informationen zu den vorgestellten Kristallstrukturen, z. B. die Strukturdaten im cif-Format oder Rohdaten, sind auf Nachfrage beim Autor erhältlich.

Tab. 1: CAS- und CSD-Nummern der Legierungen $\text{Ir}_x\text{Zn}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$). CAS = *Chemical Abstracts Service*, CSD = *Crystal Structure Database*.

Phase	CAS-Nummer	Einträge in der ICSD unter den Nummern:
Zn	7440-66-6	–
$\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$	792908-48-6	CSD-413 528, CSD-413 529, CSD-413530
$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$	12776-85-1	–
Ir	7439-88-5	–

Authmann (aa), Kati Wagner (kw), Lin Xiong (lx), Stephan Weimann (stw), Dimitri Sakow (ds), Samuel Freistein (sf), Sergej Weimer (swe), Klaus Richter (kr). Die Kennzeichnung dient vorrangig der eindeutigen Bezugnahme auf archivierte Präparate und ihrer einfachen Referierbarkeit im Text, nicht ohne jedoch gleichzeitig die Wertschätzung des Autors für die produktive Mitarbeit der Benannten auszudrücken.

Notation zur Angabe der Syntheseparameter ausgewählter Präparate Die zur Synthese verwendeten Temperaturprogramme sind in komprimierter Weise mittels einer symbolischen Notation dargestellt:

$$\vartheta_1 \text{ } \text{---} | r_1 \text{ } \text{---} \rightarrow \vartheta_2(t_2) \text{ } \text{---} | r_2 \text{ } \text{---} \rightarrow \vartheta_3, \quad (0.0.4)$$

deren Bedeutung sich wie folgt ergibt. Beginnend bei der Ausgangstemperatur ϑ_1 (in der Regel Raumtemperatur (RT), d. h. $\approx 20^\circ\text{C}$) wird die Probe mit einer Heizrate r_1 auf die Temperatur ϑ_2 gebracht, dort für die Dauer t_2 belassen und anschließend mit der Heizrate r_2 auf die Endtemperatur ϑ_3 eingestellt. Sofern explizit keine anderen Einheiten angegeben sind, beziehen sich alle in Tabelle vermerkten Temperaturen ϑ_i auf die Celsius-Skala, alle Heizraten r_i auf die Einheit $^\circ\text{C min}^{-1}$ und alle Haltezeiten t_i auf die Angabe in Minuten. Anstelle eines Zahlenwertes kann im Falle der letzten Abkühlrate auch ein Buchstabe stehen, mit im Einzelnen folgenden Bedeutungen: *O* für Proben, die nach Abschalten der Heizung im geschlossenen Ofen abgekühlt sind, *L* für solche, die aus dem Ofen entnommen wurden und an der umgebenden Luft abkühlen konnten, *Q* für Proben, die zügig mit kaltem Wasser und *E* für solche, die schnellstmöglich in Eiswasser abgeschreckt wurden. Auf die Angabe des Vorzeichens für die Werte der Heizraten wurde verzichtet, da es leicht für den speziellen Fall erkennbar ist, ob eine Aufheiz- (mit $\vartheta_i < \vartheta_{i+1}$) oder eine Abkühlrate gemeint ist (dann gilt entsprechend $\vartheta_i > \vartheta_{i+1}$).

INHALT

I	Einleitung	1
II	Kenntnisstand	4
1	Intermetallische Phasen	4
1.1	Zur Definition und Klassifikation Intermetallischer Phasen	4
1.2	Kristallstrukturdominierende Faktoren intermetallischer Phasen	7
1.3	<i>Hume-Rothery</i> -Phasen	11
1.4	Das <i>Jones</i> -Modell zur Erklärung der Stabilität der <i>Hume-Rothery</i> -Phasen	14
2	Aperiodische Kristalle und höherdimensionale Kristallographie	17
3	Komplexität in der Chemie Intermetallischer Phasen	27
3.1	Komplexitätsbegriffe	28
3.2	Komplexitätsmaße	31
3.3	Kristallographie als Teil einer verallgemeinerten Strukturwissenschaft	37
3.4	Strukturelle Komplexität Intermetallischer Phasen	39
4	Frühere Ergebnisse, das System Ir–Zn betreffend	42
4.1	Kenntnisse zur Chemie der Platinmetalle im 19. Jahrhundert	43
4.2	Neuere Erkenntnisse zu Reaktionen des Iridiums mit Zink	48
4.3	Bericht über die Struktur der γ -messingartigen Phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$	49
4.4	Konkurrierende Experimente zur Legierungsbildung zwischen Ir und Zn	50
III	Experimentelle und theoretische Methoden	51
5	Präparation der intermetallischen Phasen	51
5.1	Ausgangsstoffe und Materialien	52
5.2	Synthese von anorganischen Iridiumverbindungen	54
5.3	Synthesen in Quarzglasampullen	58
5.4	Synthesen in Metalltiegeln	58
5.5	Synthesen nach der pseudo-isopiestic Methode	59
5.6	Umsetzungen mit Iridium in Form aufgedampfter Metallfilme	64
5.7	Synthese ternärer Substitutionsvarianten	68

6 Experimente zur Kristallzüchtung intermetallischer Phasen	73
7 Charakterisierung der intermetallischen Phasen	75
7.1 Lichtmikroskopie	76
7.2 Pulverdiffraktometrische Phasenanalyse	76
7.3 Einkristallstrukturanalyse	77
7.4 Strukturmodellbasierte Reflexprofilanpassungen nach der <i>Rietveld</i> -Methode	84
7.5 Feinbereichselektronenbeugung & hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie	87
7.6 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	89
7.7 Differenzrasterkalorimetrie	90
7.8 Messung der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit	93
7.9 Messung magnetischer Eigenschaften	95
8 Zur Klassifizierung und Charakterisierung von Strukturmodellen	98
8.1 Gruppe-Untergruppe Beziehungen (<i>Bärnighausen</i> -Stammbäume)	98
8.2 Quantitative Kristallstrukturvergleiche	101
8.3 Wirkungsbereich-Zerlegung zur Koordinationsanalyse	101
8.4 Periodische Minimalflächen	105
8.5 <i>Exponential scale</i> -Modellierung von Strukturen	107
8.6 Simulation von Beugungsmustern durch FFT zweidimensionaler Masken	109
IV Intermetallische Phasen des Systems Ir-Zn	112
9 Allgemeine Eigenschaften und Trends	112
9.1 Äußere Merkmale	112
9.2 Mechanische Eigenschaften	115
9.3 Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen	115
9.4 Beständigkeit gegenüber Oxidation durch den Sauerstoffanteil der Luft oder Feuchtigkeitseinwirkung	117
9.5 Magnetismus	117
10 Nebenphasen	122
10.1 Nebenphasen aus unvollständigen Umsetzungen: Zn	122
10.2 Nebenphasen aus der Reaktion mit Sauerstoff: IrO ₂	126
10.3 Nebenphasen aus der Reaktion mit der Wandung des Reaktionsgefäßes: Mg ₂ Si	126
11 Zur weiteren Struktur dieser Arbeit	131

12 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$	132
12.1 Präparation und Charakterisierung des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$	133
12.2 Zur Vielfalt der Strukturbeschreibungen am Beispiel des $\gamma\text{-Ir}_4\text{Zn}_{22}$	137
12.2.1 Koordinatenbeschreibung und geometrisch-topologische Analyse der γ -Messing Struktur	138
12.2.2 Klassische Strukturbeschreibungen der γ -Messing Struktur	141
12.2.3 Die γ -Messing Struktur als kubisch innenzentrierte Packung von Clustern	144
12.2.4 Beziehungen zu Tetraederpackungen und dem $\{335\}$ -Polytop	147
12.2.5 Approximantencharakter der γ -Messing Struktur	151
12.2.6 Molekulardynamische Simulation der γ -Messing Struktur	152
13 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$	152
13.1 Präparation und Charakterisierung der partiell fehlgeordneten Hume-Rothery Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ ($0,31 \leq \delta \leq 0,58$)	153
13.1.1 Synthese und Kristallzucht des binären $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$	153
13.1.2 Synthese und Kristallzucht einer ternären Substitutionsvariante $\text{Ir}_{7+7\delta}(\text{Mg},\text{Zn})_{97-11\delta}$	154
13.1.3 Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität	156
13.1.4 Elektrische Leitfähigkeit	159
13.1.5 Magnetische Eigenschaften	159
13.1.6 Morphologische Analyse der beobachtbaren Kristallformen	160
13.2 Struktur-Zusammensetzungsbeziehungen der partiell fehlgeordneten <i>Hume-Rothery</i> Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$	164
13.2.1 Metrik, Symmetrie und Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$	164
13.2.2 Struktur-Zusammensetzungsbeziehungen und kristallchemische Formel	178
13.2.3 $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ als hierarchische Ordnungsvariante des Cuprit-Typs	186
13.2.4 Strukturchemische Einordnung des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ als <i>Hume-Rothery</i> Phase	189
13.2.5 $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ als Approximant eines ikosaedrischen Quasikristalls	192
14 Strukturell ausdifferenzierte zinkreiche Phasen: Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{IrZn}_{8+\delta}$, $\text{sp-IrZn}_{8,8}$, IrZn_9 und IrZn_{13}	192
14.1 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{IrZn}_{8+\delta}$	193
14.1.1 Synthese und Kristallzucht	193
14.1.2 Rasterelektronenmikroskopie und Mikroanalyse	194
14.1.3 Kristallstruktur	197
14.2 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$	209
14.2.1 Synthese	209
14.2.2 Rasterelektronenmikroskopie und Mikroanalyse	210
14.2.3 Metrik, Symmetrie und vorläufige Einkristallstrukturanalyse	214
14.3 Kristallstruktur und Eigenschaften des IrZn_9	219
14.3.1 Synthese	220
14.3.2 Rasterelektronenmikroskopie und Mikroanalyse	220
14.3.3 Kristallstruktur	221
14.3.4 Strukturbeschreibungen	225
14.4 Kristallstruktur und Eigenschaften des IrZn_{13}	248
14.4.1 Synthese, Kristallzucht und thermische Stabilität	248
14.4.2 Kristallstruktur	249

15 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$	251
15.1 Präparation und Charakterisierung des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$	251
15.2 Rhomboedrisch verzerrte γ -Messing Phasen	255
15.2.1 Beziehungen zwischen der kubischen und den rhomboedrischen γ -Messing Phasen	256
15.2.2 Der γ -Messing Cluster in γ -Messing Phasen mit rhomboedrischer Symmetrie	262
15.2.3 Zum Färbeproblem bei kubischen und rhomboedrischen γ -Messing Phasen	263
15.3 Kristallstrukturen des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$	266
15.3.1 Kristallstruktur des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$	266
15.3.2 Kristallstruktur des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$	269
15.4 Strukturchemische Einordnung des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ als γ -Messing Phasen	279
16 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$, $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$	283
16.1 Präparation und Charakterisierung des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$, $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$	283
16.2 Kristallstrukturanalyse an Einkristallen und Pulvern	285
16.3 Pentagonal-antiprismatische Kolumnarstrukturen	293
16.3.1 Allgemeines Aufbauprinzip der pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen	294
16.3.2 Pentagonal antiprismatische Kolumnarstrukturen als modulierte Strukturen	296
16.4 Vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$	300
16.5 Das Färbeproblem bei pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen	315
17 Kristallstruktur und Eigenschaften des IrZn	317
17.1 Präparation und Charakterisierung	317
17.1.1 Synthese und Mikroanalyse	317
17.1.2 Homogenitätsgebiet, thermische Stabilität und Koexistenzen	318
17.1.3 Feinbereichsbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie	323
17.1.4 Elektrische und magnetische Eigenschaften	325
17.1.5 Mechanische Eigenschaften	326
17.2 Kristallstruktur	326
17.3 Kristallchemische Faktoren, welche die Bildung von Strukturen des CsCl- oder LiRh-Typs bestimmen . .	330
17.3.1 Strukturchemie der MZn Phasen	330
17.3.2 Der LiRh-Typ als Alternative zum CsCl-Typ	333
17.3.3 Der LiRh-Typ als Variante des WC-Typs	334
17.3.4 Der LiRh-Typ in Beziehung zur ω -Phase	335
17.4 Quantenchemische Rechnungen zur Elektronenstruktur	336
V Kristallstruktur und Eigenschaften des IrZn_3	339

18 Präparation und Charakterisierung des IrZn₃	339
18.1 Synthese, Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität	339
18.2 Kristallgestalt	344
18.2.1 Morphologische Studien zur lock-in Phase	346
18.2.2 Morphologische Studien zur inkommensurablen Phase	347
18.3 Elektrische Leitfähigkeit	347
19 Die kommensurable Überstruktur des IrZn₃	348
19.1 Zur Strukturchemie der ω -Phase	348
19.2 Kristallographische Eigenschaften der kommensurablen Überstruktur	352
19.2.1 Chirale intermetallische Phasen	359
19.3 Zur Strukturverwandtschaft IrZn ₃ \Leftrightarrow Co ₂ Zn ₁₅	361
19.3.1 Die Strukturen des Co ₂ Zn ₁₅ und IrZn ₃ als hexagonale Stabpackung von Polyederdoppelhelices	363
19.3.2 Die Strukturen des Co ₂ Zn ₁₅ und IrZn ₃ als Packung ebener und gewellter Schichten	366
19.3.3 Vergleich der beobachteten Elektronendichteverteilungen des IrZn ₃ und Co ₂ Zn ₁₅	368
19.4 Symmetriebeziehungen	371
19.4.1 Zu äquivalenten Koordinatenbeschreibungen der Kristallstruktur des IrZn ₃	373
19.4.2 Zum isomorphen Übergang $P6_2 \xrightarrow{i7} P6_2$	375
19.4.3 Matrixalgebraische Berechnung der Idealkoordinaten	378
19.4.4 Modularithmetische Berechnung der Idealkoordinaten	386
19.5 Spezielle metrische Eigenschaften und Pseudo-Symmetrien des IrZn ₃	392
19.5.1 Zu nicht-trivialen Gitterkoinzidenzen des IrZn ₃	393
19.5.2 <i>Franks</i> kubisch hexagonales Gitter, Ganzzahlige Gitter und Pseudosymmetrien	396
19.6 Geometrisch-topologische Analyse der primären und sekundären Netze	403
19.6.1 Auswirkungen der Überstrukturbildung auf die Koordinationsumgebungen der Atome	403
19.6.2 Über ein hybrides, aus Fragmenten des <i>Edshammars</i> -Polyeders und des Iksaeders zusammengesetztes Polyeder	405
19.6.3 Strukturelle Ausdifferenzierung der primären und sekundären Netze	411
19.6.4 Formale Defektbildungsmechanismen und Klassifikation des resultierenden primären Netzes	412
19.6.5 Zur Geometrie der Defektbildung	422
19.6.6 Färbeproblem und Klassifikation des sekundären Netzes	428
19.6.7 Lokal ununterscheidbare Transformationen des primären Netzes	433
19.6.8 Mögliche Defektstrukturen bei unterschiedlicher Stapelung primärer Netze	436
19.7 Kristallchemische Einordnung des IrZn ₃	445
19.7.1 Strukturfelddiagramme intermetallischer AB ₃ -Phasen	448
19.7.2 Zur Strukturverwandtschaft IrZn ₃ \Leftrightarrow Au ₇ In ₃ \Leftrightarrow Cu ₇ In ₃ \Leftrightarrow Ir ₄ Zn ₂₂	449
19.7.3 Vorkommen hexagonaler Überstrukturen mit $\sqrt{7}$ -fach und \sqrt{T} -fach skalierteter Metrik in zweidimensionalen Systemen	459
19.7.4 Über den möglichen Einfluß der Valenzelektronenkonzentration auf die Stabilisierung ω -artiger Überstrukturen mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik	462
19.8 Résumé	463

20 Dreiecksdomänen in der Realstruktur des IrZn₃	463
20.1 Transmissionselektronenmikroskopischer Nachweis der Dreiecksdomänenstruktur des IrZn ₃	464
20.2 Zur Phänomenologie von Dreiecksdomänenstrukturen	466
20.2.1 Geometrische Modellierung	466
20.2.2 Fundamentalmodelle	470
20.2.3 Interpretation der Dreiecksdomänen als Antiphasendomänen	473
20.3 Vorkommen phänomenologisch ähnlicher Domänenstrukturen	474
20.4 Ursachen und theoretische Beschreibung (inkommensurabel modulierter) Dreiecksdomänenstrukturen .	479
20.4.1 Geometrische Frustration als Ursache zur Bildung von Dreiecksdomänenstrukturen	479
20.4.2 Theorie der Dreiecksdomänenstrukturen	483
20.5 Zur strukturellen Basis der Dreiecksdomänenstruktur des IrZn ₃	484
20.5.1 Partialversetzungen in der Struktur des IrZn ₃	484
20.5.2 Konstruktion gitterperiodischer Dreiecksdomänenstrukturen auf der Grundlage der kommensurablen Näherungsstruktur des IrZn ₃	489
20.6 Der Übergang zur inkommensurabel modulierten Dreiecksdomänenstruktur	491
20.6.1 Inkommensurabel modulierte vs. (inversions-)verzwillingte Domänenstrukturen	492
20.6.2 Vor-/Nachteile gegenüber einer inkommensurabel modulierten Beschreibung	494
20.7 Résumée	494
21 Die (3+2)-dimensional inkommensurabel modulierte Struktur des IrZn₃	495
21.1 Zusammenfassung der Mängel der bisher vorgestellten Strukturmodelle	495
21.2 Phänomenologische Beschreibung der inkommensurablen Modulation anhand ihrer Auswirkungen auf Pulverdiffraktogramme des IrZn ₃	497
21.3 Entwicklung eines inkommensurabel modulierten Strukturmodells des IrZn ₃	504
21.3.1 Zur Korrespondenz der Strukturbeschreibungen	505
21.3.2 Ein qualitatives Modell der inkommensurablen Modulation	505
21.3.3 Bestimmung der Modulationsvektoren und fünfdimensionalen Superraumgruppe	507
21.3.4 Pulverdiffraktometrischer Nachweis von Satellitenreflexen höherer Ordnung	514
21.3.5 Tieftemperaturpulverdiffraktometrie	514
21.3.6 Vorkommen zweidimensional inkommensurabel modulierter Strukturen	517
21.4 (3+2)-dimensionale <i>Rietveld</i> -Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Struktur an Pulverdaten .	519
21.4.1 Vorzüge für die Verfeinerung der modulierten Struktur an Pulverdaten	519
21.4.2 Abhängigkeit des Modulationsvektors von der Zusammensetzung	526
21.4.3 Zur Bedeutung des Superraumkonzeptes für die Strukturbeschreibung des IrZn ₃ und der intermetallischen Phasen des Ir-Zn-Systems	537
21.5 Résumée	540
22 Von der „idealen“ zur „realen“ Struktur des IrZn₃	540
VI Zu den IrZn₃-verwandten Phasen Ir(Mg,Zn)₃ und IrZn₂	543

23 Kristallstruktur und Eigenschaften des Ir(Mg,Zn)₃	543
23.1 Präparation und Charakterisierung des Ir(Mg,Zn) ₃	544
23.1.1 Synthese	544
23.1.2 Einordnung des Ir(Mg,Zn) ₃ in das ternäre Phasendiagramm	547
23.1.3 Magnetische Eigenschaften	549
23.2 Rasterelektronenmikroskopie und Mikroanalyse	550
23.2.1 Charakterisierung einer aufgeschmolzenen Probe mittels REM und EDX	550
23.2.2 Phasenanalytische Studien des pseudo-binären Schnittes IrZn ₃ -IrMg ₃	553
23.3 Zur Kristallstruktur des Ir(Mg,Zn) ₃	556
23.3.1 Kristallographische Daten des Ir(Mg,Zn) ₃	556
23.3.2 Transmissionselektronenmikroskopische Studien zur Realstruktur des Ir(Mg,Zn) ₃	560
24 Kristallstruktur und Eigenschaften des IrZn₂	574
24.1 Präparation und Charakterisierung der Phasen im Umfeld des „IrZn ₂ “	574
24.2 Phänomene der strukturellen Ausdifferenzierung am Beispiel des IrZn ₂	578
24.2.1 Diffuse Streuung	578
24.2.2 Komplexe Ordnungszustände des IrZn ₂	609
24.2.3 Zwillingsbildung	614
24.2.4 Zusammenfassende Analyse der an IrZn ₂ beobachteten Beugungsphänomene	621
24.3 Kristallstruktur des IrZn ₂	622
VII Experimente zu alternativen Methoden zur Synthese binärer Ir-Zn-Phasen	626
25 Synthesen nach der pseudo-isopiestic Methode	626
26 Synthesen ausgehend von Ir₄(CO)₁₂ und Zn	633
26.1 Synthese von Tetrairidiumdodekacarbonyl Ir ₄ (CO) ₁₂	633
26.1.1 Synthese von wasserfreiem IrCl ₃ als Ausgangssubstanz	634
26.1.2 Aus IrCl ₃ und HCOOH im Autoklaven:	635
26.1.3 Aus IrCl ₃ /IrCl ₃ · xH ₂ O und HCOOH im Duranglasreaktor:	635
26.1.4 Aus ethanolischer IrCl ₃ · xH ₂ O Suspension durch CO-Gaseinleitung:	637
26.2 Charakterisierung des Ir ₄ (CO) ₁₂	638
26.3 Umsetzungen mit Iridium in Form aufgedampfter Metallfilme	638
26.4 Zu den farbigen Reaktionsprodukten der Umsetzung von IrCl ₃ · xH ₂ O mit HCOOH	643
VIII Phasenbeziehungen und Strukturverwandtschaften	648

27 Das Phasendiagramm des Ir–Zn-Systems	648
27.1 Zum Phasenbestand des Ir–Zn-Systems	648
27.1.1 Randlösungsphasen	648
27.1.2 Die intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems	651
27.2 Gang der mittleren Atomvolumina mit dem Ir-Stoffmengenanteil	653
28 Verallgemeinerte ω-Phasen – Variationen über ein Thema	654
28.1 Zur Möglichkeit einer einheitlichen, übergeordneten Strukturbeschreibung aller intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems als ω -Phasen	654
28.1.1 Phasenspezifische Ausdifferenzierungen am Beispiel des IrZn ₃	655
28.1.2 Strukturelle Flexibilität bei konstanter Valenzelektronenkonzentration	656
28.1.3 Die intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems als ω -Phasen	658
28.1.4 Verallgemeinerte Defektstrukturen der primären Netze	660
 IX Zusammenfassung/Abstract	 662
29 Das Zweistoffsystem Ir–Zn. Präparative Erschließung, Strukturchemie und Phasenbeziehungen	662
30 The Binary System Ir–Zn. Preparative Exploration, Structural Chemistry and Phase Relations	668
A Vertiefungen	672
A.1 Ergänzungen zum Themenkomplex IrZn	672
A.1.1 Der LiRh-Typ als Variante des Mg-Typs	672
A.2 Ergänzungen zum Themenkomplex IrZn ₃	675
A.2.1 Gruppe-Untergruppe-Stammbaum des IrZn ₃ mit ausführlicher Koordinatenentwicklung	675
A.2.2 Ergänzungen zur graphentheoretischen Beschreibung der primären Netze des IrZn ₃	676
A.2.3 Technische Details und Ergebnisse der (3+2)-dimensionalen <i>Rietveld</i> -Verfeinerung des IrZn ₃	678
A.2.4 Formeln zur Berechnung der Koordinaten eines idealen Defektmodells des IrZn ₃	681
A.2.5 Zahlentheoretische Modellierung inkommensurabel modulierter Domänenstrukturen	683
 Literaturverzeichnis	 687
 Lebenslauf	 728
 Verzeichnis der Veröffentlichungen	 729
 Danksagung	 732

Teil I

Einleitung

Das Wissen um die Eigenschaften der Metalle, ihrer Gewinnung aus Erzen, ihrer Verarbeitung als Reinstoffe oder in Form von Legierungen, sowie die Entwicklung und Beherrschung der dazu notwendigen technischen Prozesse, zählt zu den ältesten kulturellen Leistungen der Menschheit.² Die Bedeutung dieser Fertigkeiten wird daraus ersichtlich, daß wichtige Zeitalter in der geschichtlichen Entwicklung der Menschheit, wie die Bronze- oder die Eisenzeit, ihren Namen der Nutzbarmachung von Metallen und ihrer Legierungen als Werkstoffe verdanken.

Die auf den Gebieten der Metallkunde und Metallurgie gewonnenen Erkenntnisse und Errungenschaften bestimmen noch heute ganz wesentlich den technologischen Fortschritt der Menschheit. Als ein Beispiel sei die Entwicklung neuer Hochleistungswerkstoffe auf der Basis von metallischen Gläsern und Schäumen genannt.^[2-4] Die überragende Bedeutung der Metalle rührt auch daher, daß etwa 4/5 aller natürlich vorkommenden chemischen Elemente unter Standardbedingungen zu den metallischen Elementen gerechnet werden.

Intermetallische Phasen sind durch eine reichhaltige Strukturchemie ausgezeichnet. Schon die in Zweistoffsystemen verwirklichte Ausordnung der Elemente repräsentiert das gesamte Spektrum struktureller Komplexität: von den fundamentalen Strukturtypen hin zu den ausdifferenzierten Strukturen inkommensurabel modulierter oder quasikristalliner Phasen. Die Vielfalt der Strukturen eröffnet mannigfaltige Möglichkeiten für Wechselwirkungen zwischen den konstituierenden Atomen mit unmittelbaren Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften und potentielle technische Anwendungen der Legierungen. Die strukturelle Komplexität intermetallischer Phasen ist in vielen Fällen herausfordernd groß, selbst unter bestmöglicher Ausnutzung der gegenwärtigen wissenschaftlichen Methodik und Technik,^[5-8] und dies bereits, ohne z. B. aperiodische Kristalle in die Betrachtung miteinzuschließen.

Dennoch ist selbst die systematische Erschließung *binärer* intermetallischer Phasendiagramme keineswegs abgeschlossen, ganz zu schweigen von der immensen Anzahl an kombinatorischen Möglichkeiten, die es in multinären Systemen zu berücksichtigen gilt; auch unter der Einschränkung, daß nicht jeder denkbaren Kombination von Elementen eine wirkliche Entsprechung in Form einer chemischen Substanz zukommt. Außerdem steht, trotz eines beinahe unüberschaubar großen, aus unzähligen Einzelstudien zusammengetragenen Erfahrungsschatzes zur Strukturchemie der intermetallischen Phasen, der in seiner Fülle und Vielfalt den Vergleich zu den kohlenstoffbasierten organischen Verbindungen nicht zu scheuen braucht, die Systematisierung und Klassifizierung intermetallischer Phasen, vorrangig unter Erklärung der chemischen Bindungsverhältnisse, noch am Anfang ihrer Entwicklung.³

²Der Umstand, daß die Anstrengungen des Frühmenschen vorrangig der Herstellung von Waffen, Schmuck oder kultischen Gegenständen galten, zeichnet allerdings ein nicht immer als besonders schmeichelhaft anzusehendes Bild der Menschheit.

³Aufgrund dieses Mangels an chemischer Erklärungs- und Vorhersagekraft trifft dies leider auch in Teilen auf die Wertschätzung zu, die dem Gebiet der intermetallischen Phasen von Seiten der „Molekülchemiker“ entgegengebracht wird, und die sich z. B. in der zurückhaltenden Abhandlung des Themas in gängigen Lehrbüchern der Anorganischen Chemie widerspiegelt.

So war das von den Metallen Iridium und Zink gebildete Zweistoffsystem bis auf die Kenntnis einer isotyp zu γ -Messing kristallisierenden Phase der Zusammensetzung $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ unerforscht.^[9] Im 19. Jahrhundert begonnene Untersuchungen zur Verbindungsbildung zwischen Ir und Zn waren, vor allem den unzureichenden analytischen Methoden der damaligen Zeit geschuldet, ohne nennenswerte Auswirkungen geblieben.

Der Strukturtyp des γ -Messings Cu_5Zn_8 zählt mit 52 Atomen in einer kubisch innenzentrierten Elementarzelle (*Pearson* Symbol *cI* 52) bereits zu den intermetallischen Phasen mit nennenswerter struktureller Komplexität.⁴ Das binäre System Cu–Zn und darin die γ -Messing Phase sind hierbei beispielhaft für das von Hume-Rothery postulierte und von Jones in wesentlichen Aussagen theoretisch begründete Konzept der valenzelektronenkontrollierten Phasenbildung: die Stabilität, Kristallstruktur und Phasenabfolge korreliert direkt mit dem Verhältnis aus Valenzelektronenzahl e und Atomanzahl a , der Valenzelektronenkonzentration e/a . Dabei bildet die „kubisch komplizierte“ γ -Messing-Kristallstruktur erst den Ausgangspunkt für eine weitere strukturelle Ausdifferenzierung. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der Realstruktur von γ -messingartigen Phasen durch *Morton* belegen eine Ausdifferenzierung, die zu beobachtbaren Translationsperiodizitäten im makroskopischen Bereich, d. h. von einigen Mikrometern, führen.^[10] Für Phasen in unmittelbarer Nachbarschaft zur γ -Typ Struktur sind langperiodische, eindimensionale Überstrukturen beschrieben,^[11–13] sowie zweidimensional ausgedehnte Dreiecksdomänenstrukturen.^[13–16] Untersuchungen an anderen Systemen zeigen zudem strukturelle Bezüge der γ -messingartigen Hume-Rothery Phasen zu inkommensurabel modulierten Phasen und Quasikristallen auf, deren Stabilität ebenfalls valenzelektronenkontrolliert sein kann. Insgesamt spiegelt sich hierin ein Maß an struktureller Komplexität und Vielfalt wider, das weitgefächerten explorativen Forschungsansätzen in binären oder ternären Systemen ebensoviel Raum lässt, wie tiefergehenden Studien an ausgewählten intermetallischen Phasen, immer mit der Absicht, ein weitreichenderes und tiefgründigeres Verständnis der Strukturchemie dieser Verbindungsklasse zu erzielen.

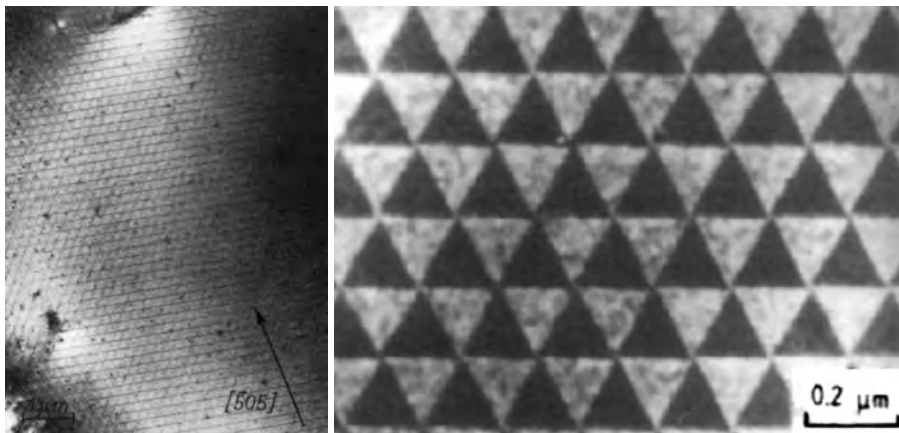


Abb. 1: Transmissionselektronenmikroskopische Abbildung der Dreiecksdomänenstruktur einer Cu-reichen γ -Messing Legierung. Gegenüberegestellt sind eine Hell- (links)^[14] und Dunkelfeldabbildung (rechts)^[16] der Realstruktur der Phase in Zonenachsenorientierung $\approx [111]$. Die Kantenlänge der Domänen beträgt etwa $0,2\ \mu\text{m}$.

Das allgemeine Interesse gilt daher der Charakterisierung strukturell komplexer intermetallischer Phasen von der Art der γ -messingartigen Hume-Rothery Phasen, wie sie in binären Systemen aus

⁴Allerdings besitzen bereits die Strukturen einiger Elemente einen vergleichbaren Grad an struktureller Komplexität, so z. B. die Elementmodifikationen des Mangans: α -Mn (*cI* 58), β -Mn (*cP* 20).

Edelmetallen der Gruppen 8–10 und Zink vorgefunden werden. Neben der Strukturaufklärung mit Beugungsmethoden sind hierzu vor allem auch die Existenzbereiche einzelner Phasen und ihre wechselseitigen Beziehungen untereinander durch Variation der stöchiometrischen und thermischen Randbedingungen zu untersuchen. Messungen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften ergänzen die strukturchemischen Studien mit dem Ziel, eine grundlegende Klarheit der bislang unverstandenen Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften binärer Phasen zu erreichen, ähnlich wie dies für molekulare Verbindungen möglich ist.

Das Ir–Zn-System sollte sich insofern besonders gut für ein solches Unterfangen eignen, als die Existenz einer intermetallischen Phase des γ -Typs bestätigt und über die Existenz weiterer Phasen, wiewohl sehr wahrscheinlich, nichts bekannt gewesen war. Die Synthese in Quarzglasampullen ist zudem einfach und zuverlässig geeignet, um größere Mengen phasenreiner Legierung reproduzierbar herzustellen. Aus Sicht der Einkristallstrukturanalyse ergibt sich ein weiterer Vorteil aus dem deutlich unterschiedlichen Streuvermögen der Elemente Ir und Zn hinsichtlich der für Beugungsexperimente vorrangig verwendeten Röntgenstrahlung, so daß die spezifische Verteilung der konstituierenden Elemente auf die kristallographischen Lagen einer Struktur mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann. Dies ist eine praktische Voraussetzung zur Lösung des Färbeproblems in der Strukturchemie intermetallischer Phasen: welche der kombinatorisch möglichen Ausordnungen von Atomen unterschiedlicher Sorte wird in einer speziellen Kristallstruktur und für eine vorgegebene Zusammensetzung bevorzugt eingenommen?

Vor diesem Hintergrund bestand das vorrangige Ziel der vorliegenden Arbeit daher in der systematischen Erschließung des binären Systems über den gesamten Zusammensetzungsbereich $0 < \chi_{\text{Ir}} < 1$, sowie in der Charakterisierung der vorgefundenen intermetallischen Phasen hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und ausgewählter physikalischer Eigenschaften. Ergänzend hierzu erfolgte für ausgesuchte binäre Phasen die Synthese ternärer Substitutionsvarianten, in denen ein Teil des Zinks durch Magnesium ersetzt wurde, um dadurch neben anderem den Einfluß geometrischer Faktoren auf die Kristallstruktur zu studieren. Die Wahl des binären Ir–Zn-Systems als Gegenstand der Untersuchungen sollte sich hierbei als glückliche Fügung erweisen, denn das Ir–Zn-System umfasst nicht nur ganz allgemein eine auffallend große Anzahl intermetallischer Phasen ($N > 10$), sondern scheint von allen untersuchten Zweistoffsystemen der Eisen-, Münz- und Edelmetalle⁵ dasjenige mit der größten Anzahl intermetallischer Phasen zu sein, die darüberhinaus eine außerordentlich komplexe Strukturchemie aufweisen.

⁵Eisenmetalle: Fe, Co, Ni; Münzmetalle: Cu, Ag, Au; Edelmetalle: Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt.

Teil II

Kenntnisstand

Allgemeines Eine umfassende Darstellung des bis dato auf dem Gebiet der Intermetallischen Phasen erworbenen experimentellen wie theoretischen Kenntnisstandes ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die folgenden Abschnitte versuchen daher, aus der unüberschaubar gewordenen Fülle an Erkenntnissen, einzelne, für besonders wichtig erachtete Inhalte schlaglichtartig zu beleuchten und ihre Bedeutung im Kontext dieser Arbeit herauszustellen. Dies geschieht mit der Absicht, die Grundlagen zu einem besseren Verständnis der sich anschließenden, mit der Darstellung und Interpretation der experimentellen Ergebnisse befassten, Kapitel zu legen.

1 Intermetallische Phasen

Einleitung Die folgenden Abschnitte stellen eine Einführung in die Chemie und Strukturchemie Intermetallischer Phasen dar. Idealerweise dienen sie dazu, das Verständnis der im Hauptteil dieser Arbeit angestellten Diskussionen zu erleichtern und die Motivation zur Beschäftigung mit dieser Thematik klarer erscheinen zu lassen. Leser, die es nach umfassenderem wie detaillierterem Wissen verlangt, seien auf Monographien wie [17] oder die aktuelle Fachliteratur verwiesen.

1.1 Zur Definition und Klassifikation Intermetallischer Phasen

Definition Als *intermetallische Phasen* werden aus mindestens zwei metallischen Komponenten zusammengesetzte Festkörper bezeichnet, deren Kristallstruktur sich von der jeder einzelnen Komponente unterscheidet. Zu den Metallen im Sinne dieser Definition zählen die Elemente der Gruppen 1 bis 12, die Lanthanoide und Actinoide, ferner die metallischen Hauptgruppenelemente Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi und Po sowie die metalloiden Elemente B, Si, As, Se und Te. Wahlweise kann die Definition noch auf solche Phasen ausgedehnt werden, die wie die interstitiellen Phasen, beispielsweise das Fe_3C (Cementit), zwar nichtmetallische Elemente enthalten, bei denen aber immer noch eine phänomenologische Abgrenzung möglich ist, insofern unter eine solche Definition fallende Phasen in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie in der Temperaturcharakteristik ihrer elektrischen Leitfähigkeit oder ihrem metallischen Glanz, um nur zwei zu nennen, eindeutig ihren metallischen Charakter zeigen.

Die Bezeichnung intermetallische Phase umfasst somit alle Festkörper, die sich in einem binären, ternären, . . . Phasendiagramm intermediär zu den festen Lösungen (Randlösungsphasen) der beteiligten Elemente bilden. Die Bezeichnung als *Phase* ist der Thermodynamik entlehnt und wird der Bezeichnung als *Verbindung* häufig deshalb vorgezogen, weil sich intermetallische Phasen unter anderem dadurch auszeichnen, daß sie eine große Flexibilität in ihrer Zusammensetzung zeigen können, ohne daß sich ihre Kristallstruktur wesentlich verändert. Sie erfüllen daher im allgemeinen nicht exakt das Gesetz der konstanten Proportionen,⁶ allerdings kann häufig eine einer

⁶„Das Massenverhältnis zweier sich zu einer chemischen Verbindung vereinigender Elemente ist konstant“ (Proust, 1799). Historisch unterschied man auch zwischen *daltoniden*, das Gesetz der konstanten Proportionen erfüllenden, und, Ausnahmen hierzu darstellenden, *bertholliden* Verbindungen.

einfachen Formel entsprechende „Idealzusammensetzung“ angegeben werden, die noch innerhalb der Grenzen des Homogenitätsgebietes liegt oder eine solche darstellt.

Zudem lässt sich eine signifikante Häufung im Vorkommen intermetallischer Phasen für bestimmte rationale Verhältnisse des Stoffmengenanteils feststellen.^[17] Statt einer statistisch zufälligen Verteilung der Anzahl experimentell nachgewiesener intermetallischer Phasen über den gesamten zugänglichen Konzentrationsbereich kristallisiert die Mehrzahl aller binären Phasen A_xB_y ($x < y$, $x + y = 1$) mit einer in einem engen Bereich definierten Zusammensetzung bei nur sechs ausgezeichneten Verhältnissen $n_A : n_B$ von

$$1 : 5, \quad 1 : 3, \quad 1 : 2, \quad 3 : 5, \quad 2 : 3 \quad \text{und} \quad 1 : 1.$$

Bei den ternären Phasen $A_xB_yC_z$ ($x < y < z$, $x + y + z = 1$) verteilen sich etwa 90% der Phasen mit geringer bis verschwindender Phasenbreite auf die sieben einfachen Verhältnisse $n_A : n_B : n_C$ von

$$1 : 1 : 1, \quad 1 : 1 : 2, \quad 1 : 1 : 3, \quad 1 : 2 : 3, \quad 1 : 2 : 2, \quad 1 : 1 : 4 \quad \text{und} \quad 1 : 2 : 4.$$

Ähnliche statistisch signifikante Präferenzen existieren für die bei intermetallischen Phasen beobachteten Symmetrien (Raumgruppentypen)^[17] und anscheinend auch für ausgezeichnete Metriken (Gitterparameter).^[18, 19]

Klassifikation Zu einer Klassifikation intermetallischer Phasen werden üblicherweise diejenigen chemischen Faktoren betrachtet, die einen dominierenden Einfluß auf die Verbindungsbildung und Kristallstruktur ausüben. Dazu zählen vor allem die Atomradien r_E der beteiligten Elemente, sowie die Unterschiede in der Elektronegativität ΔEN und die Valenzelektronenkonzentration VEK. Die Klassen, in welche die intermetallischen Phasen so eingeteilt werden können, verdanken ihren Namen dabei zumeist den Chemikern und Kristallographen, die sie zuerst beschrieben oder in besonderer Ausführlichkeit bearbeitet haben.

Eine einfache Klassifikation intermetallischer Phasen, basierend auf den chemischen Eigenschaften der Konstituenten, erhält man, wenn man zunächst die Metalle nach ihrer Stellung im Periodensystem der Elemente auf drei Gruppen verteilt:^[20]

- (i) T_1 -Metalle = typische Metalle der Hauptgruppen (Alkali- und Erdalkalimetalle, Al)
- (ii) T_2 -Metalle = typische Metalle der Nebengruppen (Übergangsmetalle außer Gruppe 12, Seltenerdmetalle, Actinoide)
- (iii) B -Metalle = weniger typische Metalle (Übergangsmetalle der 12. Gruppe sowie metallische Hauptgruppenelemente)

Mischkristalle Empirisch findet man, daß sich für Kombinationen aus verschiedenen T -Metallen häufig Mischkristalle beobachten lassen; gleiches gilt für Kombinationen der B -Metalle untereinander. Die Kristallstrukturen von Mischkristallen entsprechen dabei häufig einer der dichten und dichtesten Kugelpackungen (kubisch dichtest = kubisch flächenzentriert, *face centered cubic* fcc; hexagonal dichtest, *hexagonal close packed* hcp; kubisch innenzentriert, *body centered cubic* bcc). Mischkristallbildung wird typischerweise, aber nicht nur, bei den Randlösungsphasen binärer Systeme beobachtet, bei denen der Anteil der Minoritätskomponente vergleichsweise gering ausfällt (zu den Randlösungsphasen des Ir–Zn-Systems siehe Abschnitt 27.1.1).

Hume-Rothery-Phasen B-Metalle in Kombination mit solchen der Gruppe T_2 bilden eine neue Klasse intermetallischer Verbindungen, bei denen als dominierender Faktor die sogenannte Valenzelektronenkonzentration VEK angesehen wird. Zu dieser Klasse gehörig ist auch die Kombination aus Iridium und Zink, daher soll diese Klasse und ihre definierenden Eigenschaften in einem folgenden Abschnitt ausführlicher erläutert werden.

Auch die *Zintl*- und *Heusler*-Phasen lassen sich innerhalb des vorgestellten Schemas rationalisieren. Darüberhinaus, und weniger von der zuvor getroffenen Einteilung der Metalle in Gruppen abhängig, existieren Phasen, deren Klassifikation vornehmlich aufgrund struktureller Eigenschaften erfolgt. Hierzu zählen neben den *Friauf-Laves*-Phasen die, auch im Rahmen dieser Arbeit bedeutsamen, *Frank-Kasper*- und *Nowotny-chimney-ladder*-Phasen:

Frank-Kasper-Phasen Als Alternative zu den dichten und dichtesten Kugelpackungen lassen sich die *Frank-Kasper*-Phasen auffassen. Kennzeichnend für die Kristallstrukturen dieser Phasen ist, daß sich die Atome annähernd tetraedrisch dicht packen. Eine ideale Packung von Atomen, in der jedes Atom den Eckpunkt eines regulären Tetraeders bildet, ist aus geometrischen Gründen nicht möglich (vgl. Abschnitt 2); durch leichte Verzerrung lässt sich aber eine Vielzahl komplexer Kristallstrukturen verwirklichen. In diesen lassen sich für die einzelnen Atome Koordinationszahlen von 12, 14, 15 oder 16 erreichen, die dazugehörigen Koordinationspolyeder sind Deltaeder, d. h. allein durch Dreiecksflächen begrenzte Polyeder.^[21, 22] Im einzelnen sind: CN 12 = Ikosaeder, Symbol X , Punktgruppe (idealsymmetrisch) I_h , zwölf Vertizes der Oberflächenkoordinationszahl fünf ($12 \times v_5$); CN 14 = zweifach basisflächenüberkapptes hexagonales Antiprisma, R , D_{6d} , $12 \times v_5 + 2 \times v_6$; CN 15 = dreifach kanten- und sechsfach flächenüberkapptes trigonales Prisma, Q , D_{3h} , $12 \times v_5 + 3 \times v_6$; CN 16 = vierfach über die hexagonalen Flächen überkapptes eckengekapptes Tetraeder (*Friauf*-Polyeder), P , T_d , $12 \times v_5 + 4 \times v_6$. Die Beschreibung einer bestimmten *Frank-Kasper*-Phase kann so zweckmäßig durch eine Auflistung der in ihr vorkommenden Koordinationspolyeder in ihren relativen Verhältnissen erfolgen. Die relativen Verhältnisse sind hierbei nicht unabhängig voneinander veränderbar, das Auftreten der verschiedenen Koordinationspolyeder ist vielmehr gemäß der Formulierung $P_p Q_q R_r X_x = (P X_2)_i (Q_2 R_2 X_3)_j (R_3 X)_k$ aneinander gekoppelt. Hierin sind i , j und k ganze oder rationale Zahlen und $P X_2$, $Q_2 R_2 X_3$ sowie $R_3 X$ bezeichnen Strukturfragmente der *Friauf-Laves*-Phasen (siehe oben), der Z -Phase $Zr_4 Al_3$ ^[23] und des $Cr_3 Si$ -Typs (β -W analog).^[24, 25]

Nowotny-chimney-ladder-Phasen Arbeiten aus der Gruppe von *Nowotny* haben eine eigene Familie und im weiteren Sinne eigene Klasse intermetallischer Phasen begründet. Der Strukturfamilie der von *Nowotny* et al. beschriebenen binären Phasen, den *chimney-ladder*-Phasen im engeren Sinne, ist die tetragonale Symmetrie und die allgemeine Summenformel $T_n X_m$, worin T ein Übergangsmetallatom der Gruppen 4 bis 9 repräsentiert, und X ein Atom der 13. bis 15. Gruppe ist. Ihr auf einem einfachen Grundprinzip beruhender struktureller Aufbau hat *Pearson* zur Bezeichnung als *chimney-ladder*-Phasen inspiriert:^[26] in den Phasen dieses Typs befindet sich eine Kette (*Leiter*) von Atomen der einen Sorte, X, innerhalb eines Gerüsts (*Schornsteins*), das von Atomen der anderen Sorte, T, aufgebaut wird. Die Anordnung der T-Atome entspricht hierbei jener der Ti-Atome im $TiSi_2$ -Typ, sie lässt sich kristallchemisch auch zur Struktur des β -Sn in Verbindung

setzen. Die Teilstruktur der B-Atome folgt der Anordnung der Si-Atome desselben Typs, allerdings im Sinne einer systematischen Defektbildung und damit einhergehender Relaxation unter Ausbildung einer helikalen Struktur.^[27] Bei den stöchiometrischen Koeffizienten m und n handelt es sich um ganze Zahlen, deren Verhältnis im Bereich $2 > m/n \geq 1,25$ liegt und die strukturell die unterschiedlichen Eigen-Periodizitäten der *chimney*- und *ladder*-Teilstrukturen kodieren. Die einzelnen Vertreter der Strukturfamilie unterscheiden sich dann hinsichtlich ihrer kristallographischen, aus den Periodizitäten der Teilstrukturen resultierenden Translationsperiodizität in Richtung der tetragonalen Hauptachse c .

Die *chimney-ladder* Phasen vom *Nowotny*-Typ lassen sich im Rahmen eines allgemeinen Aufbauprinzips strukturell rationalisieren,^[27, 28] das zudem im Sinne einer valenzelektronenkontrollierten Phasenbildung (14 Elektronen Regel), ähnlich jener der *Hume-Rothery*-Phasen, verstanden werden kann. Arbeiten zur 14 Elektronen Regel und zur Korrelation derselben mit strukturellen Eigenschaften stammen von *Lee*.^[29–31]

Chimney-ladder-Phasen im weiteren Sinn sind die beschriebenen strukturellen und kristallographischen Eigenschaften insofern gemein, als sie sich nicht mehr notwendigerweise von der Struktur des TiSi_2 -Typs ableiten und hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung nicht auf binäre Systeme und die beschriebenen Elementkombinationen beschränken (siehe z. B. [32]). Das allen *chimney-ladder*-Phasen zugrundeliegende Strukturprinzip ist von allgemeiner Bedeutung als Beispiel für kommensurable oder inkommensurable Kompositkristalle.^[33–38] Exemplarisch sind hier der Nachweis der inkommensurablen Realstrukturen einiger *chimney-ladder*-Phasen^[39] und damit einhergehende Phänomene der diffusen Beugung, z. B. verursacht durch relativ zueinander phasenverschobene *ladder*-Teilstrukturen in einer rigiden *chimney*-Teilstruktur,^[32] zu nennen. Beispielhaft sind auch die inkommensurabel modulierten/kommensurabel approximierten pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen des ζ - $\text{Zn}_{3-x}\text{Sb}_2$ ^[40], sowie einiger Phasen des Pt–Zn-Systems.^[41] Die pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen des Ir–Zn-Systems werden in Kapitel 16 vorgestellt.

Schließlich bleibt zu sagen, daß die vorgestellte Klassifikation nur eine äußerst grobe Einteilung der Intermetallischen Phasen darstellt. Zwar enthält sie bereits die wichtigsten Klassen, für die ein fortgeschritteneres Verständnis der strukturdominierenden Faktoren vorhanden ist und die sich durch zahlreiche Repräsentanten auszeichnen, erweist sich aber für die in Wirklichkeit anzutreffende, schwierig zu rationalisierende Vielfalt an Strukturen⁷ und Eigenschaften als zu grob und ungenau. Diese Vielfalt allerdings ist ein wesentliches Merkmal, das die Chemie der Intermetallischen Phasen auszeichnet.

1.2 Kristallstrukturdominierende Faktoren intermetallischer Phasen

Einleitung In dieser Arbeit werden in der Hauptsache die Kristallstrukturen der intermetallischen Phasen des Ir–Zn Systems vorgestellt, wobei sich die Diskussion etwa gleichmäßig auf die eigentliche Struktur*bestimmung* wie die daran folgende Struktur*beschreibung* aufteilt. In gewisser Hinsicht spiegelt sich darin die historische Entwicklung des Forschungsgebietes bis heute wieder,

⁷*Pearson* spricht in diesem Zusammenhang von „idiosynkratischen“ Phasen,^[42] also solchen, deren (zunächst) strukturelle Eigenschaften sich nicht aus allgemeinen Regeln ableiten lassen, sondern die aufgrund ihrer Eigentümlichkeit eine explizite Auflistung erfordern. Ein Gegenbeispiel wäre die ausgefeilte Klassifikation der Silicate.

sind doch bedeutend mehr Informationen zu den Kristallstrukturen intermetallischer Phasen wie zu ihren Eigenschaften bekannt.

Mag es im Einzelfall schwierig bis unmöglich sein, zu entscheiden, warum eine spezielle Kristallstruktur unter vorgegebenen äußeren Bedingungen stabil ist, bezogen auf ebensogut denkbare, gleich zusammengesetzte, aber in der jeweiligen Atomanordnung verschiedene, konkurrierende Strukturtypen, so lassen sich durch die Betrachtung der Gesamtheit aller Strukturen Regelmäßigkeiten aufzeigen und einige allgemeingültige Prinzipien formulieren.

Allgemeine Strukturprinzipien Zusammenfassend formuliert *Villars* neun Prinzipien,^[43] die aufbauend auf den identifizierten kristallstrukturbeherrschenden Faktoren intermetallischer Phasen und in Ergänzung hierzu quantitative Vorhersagen erlauben, vermöge derer die aussichtsreichsten Systeme für zukünftige explorative Untersuchungen bestimmt werden können, um dadurch in möglichst effizienter Weise zu interessanten neuen Verbindungen zu gelangen.

- (i) *Prinzip der Verbindungsbildungskartierung (compound-formation map principle)* Entscheidend für die Verbindungsbildung einer intermetallischen Phase sind die Größen, die Kohäsivenergien und die elektrochemischen und valenzelektronischen Faktoren der beteiligten Elemente. Anhand der Darstellung dieser Faktoren und ihrer gegenseitigen Abhängigkeit in Form von Verbindungsbildungskarten sind quantitative Vorhersagen zur Verbindungsbildung in binären und ternären Systemen möglich.
- (ii) *Prinzip der Strukturbereichskartierung (structure map principle)* Entscheidend für die Kristallstruktur einer intermetallischen Phase sind die Größen, die elektrochemischen und valenzelektronischen Faktoren der beteiligten Elemente, sowie solche, die sich aus deren Kernladungszahl ergeben. Strukturbereichskarten erlauben die quantitative Klassifizierung der Phasen in Domänen von gleicher Kristallstruktur.
- (iii) *Prinzip der Kartierung gegenseitiger Mischbarkeit im festen Zustand (solid-solubility map principle)* Entscheidend für die gegenseitige Mischbarkeit der beteiligten Elemente im festen Zustand (Mischkristallbildung) sind deren Größe und ihre elektrochemischen und valenzelektronischen Eigenschaften. Karten, welche die gegenseitige Mischbarkeit in Abhängigkeit dieser Faktoren darstellen, erlauben die quantitative Abgrenzung in Bereiche begrenzter oder ausgedehnter Mischbarkeit für die Wahl eines vorgegebenen chemischen Elements als Solvens.
- (iv) *Symmetrieprinzip (symmetry principle)* Die überwiegende Mehrheit aller intermetallischen Phasen kristallisiert in einer der folgenden elf Raumgruppen: Nr. 12, 62, 63, 139, 166, 191, 194, 216, 221, 225, 227, die oftmals auch die höchstmögliche Symmetrie (Holoedrie) innerhalb eines Kristallsystems repräsentieren.
- (v) *Prinzip der Einfachheit (simplicity principle)* Die überwiegende Mehrheit aller Kristallstrukturen zeichnet sich durch das Vorliegen von drei oder weniger unterschiedlichen Atomumgebungstypen (atomic environment types, AETs) aus. Die überwiegende Mehrheit aller intermetallischen Phasen besitzt darüberhinaus weniger als 24 Atome innerhalb einer Elementarzelle.

- (vi) *Atomumgebungsprinzip (atomic environment principle)* Die überwiegende Mehrheit aller Atome (Punktmengen) in intermetallischen Phasen bildet einen von 14 einfachen Atomumgebungstypen (z.B. für die Koordinationszahl zwölf durch kuboktaedrische oder ikosaedrische Koordinationspolyeder beschrieben).
- (vii) *Prinzip des Bereichs (re)aktiver Zusammensetzungen (active composition range principle)* In binären oder ternären Systemen werden mindestens stoffmengenbezogene Anteile von 5% des zweiten oder dritten chemischen Elementes benötigt, damit sich mindestens eine „neue“ intermetallische Verbindung bildet. Dadurch wird der verfügbare Bereich für das Vorkommen intermetallischer Phasen in binären oder ternären Systemen um bis zu 10% oder 28,5% eingeschränkt.
- (viii) *Prinzip der stöchiometrischen Einschränkung (stoichiometric restraint principle)* In intermetallischen Phasen, deren Summenformeln sich durch kleine ganze Zahlen schreiben lassen (daltonide Verbindungen) wird in überwiegender Weise jede Punktlage nur durch eine Atomsorte besetzt. Für die Stoffmengenverhältnisse der beteiligten Elemente existieren für binäre oder ternäre Phasen fünf oder sieben bevorzugte Verhältnisse.
- (ix) *Chemisches Prinzip (chemistry principle)* Die überwiegende Mehrheit aller Kristallstrukturen zeigt eine streng befolgte Regelmäßigkeit zwischen der Stellung der konstituierenden Elemente im Periodensystem (*s*-, *p*-, *d*- und *f*-Elemente) und ihrer Ausordnung auf bestimmte Punktlagen innerhalb der Kristallstruktur.

Universelle Gültigkeit der Prinzipien Wie bei jeder guten Regel gibt es auch hier die Ausnahme; wiewohl die Gültigkeit der aufgezählten empirischen Prinzipien anhand einer großen Zahl einzelner Verbindungen überprüft wurde⁸ und für eine stetig wachsende Zahl an Verbindungen immer wieder aufs Neue bestätigt wird.

Einige der genannten Prinzipien verdienen aufgrund ihrer besonderen Bedeutung eine darüber hinausgehende Erläuterung:

Strukturbereichsdiagramme Den ersten drei genannten Prinzipien liegt wesentlich die geschickte Kartierung einzelner Phasen innerhalb eines allgemein mehrdimensionalen Koordinatensystems, zumeist jedoch auf zwei Dimensionen beschränkt, nach dafür besonders geeignet erscheinenden Parameterkombinationen zugrunde. Die Eignung eines Parametersatzes wird dadurch begründet, daß damit eine größtmögliche Separierung der jeweils eine definierte Verbindung repräsentierenden Koordinatenpunkte in Bereiche gleicher Eigenschaften, z. B. gleicher Kristallstruktur, erzielt wird, so daß sich hinsichtlich der prediktiven Anwendung eine hohe Erfolgswahrscheinlichkeit für eine spezielle Voraussage ergibt. Als Parameter wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl unterschiedlicher Parameter vorgeschlagen. Eine ausführliche Analyse der kristallstrukturbeherrschenden Faktoren hat *Villars* vorgenommen.^[43] Im Ergebnis werden für eine binäre Phase der Formel A_xB_y ($x + y = 1$, $x \leq y$) die folgenden Größen als entscheidende Parameter aufgefasst (siehe [43] für weitere Referenzen):

⁸ *Villars* beschreibt ein Zutreffen der Prinzipien für mehr als 90% der in daraufhin untersuchten Datensätzen enthaltenen Phasen.^[43]

- (i) die Valenzelektronenzahlen N_v (siehe Gl. (1.3.1)),
- (ii) die Elektronegativitätswerte nach *Martynov* und *Batsanov* χ^{MB} , sowie
- (iii) die Pseudopotentialradien nach *Zunger*, R_{s+p}^Z .

Allen Größen ist gemein, daß ihre Werte für die überwiegende Zahl der Elemente bestimmt und tabelliert wurden und eine hinreichend gute Transferierbarkeit zwischen chemisch unterschiedlichen Verbindungen besteht, so daß die von diesen Größen abgeleiteten mittleren Größen

$$(i) \quad \langle N_v \rangle = x N_v(A) + y N_v(B) \quad (1.2.1)$$

$$(ii) \quad \langle \Delta \chi^{\text{MB}} \rangle = 2x (\chi^{\text{MB}}(A) - \chi^{\text{MB}}(B)) \quad (1.2.2)$$

$$(iii) \quad \langle \Delta R_{s+p}^Z \rangle = 2x (R^Z(A) - R^Z(B)) \quad (1.2.3)$$

die gewünscht gute Korrelation zu strukturellen Eigenschaften besitzen (siehe z. B. [44]). Die Eignung einer Vielzahl weiterer Parameter konnte für spezielle Fragestellungen bestätigt werden, einige davon eigens für den Zweck der Kartierung definiert. So ermöglicht allein die spezielle Stellung der Elemente im periodischen System, ausgedrückt durch die sogenannte *Mendelejew-Zahl* \mathcal{M} (*Mendeleev number*), und ihre doppeltlineare Auftragung Strukturfelddiagramme mit beachtlicher Trennschärfe für unterschiedliche einfache Strukturtypen.^[45] In anderem Zusammenhang liefern Auftragungen der Valenzelektronenkonzentration gegen die Differenz der d -Orbitalenergien $\Delta H_{ii} = H_{ii}(A) - H_{ii}(B)$ eine quantenmechanisch begründete Kartierung der Stabilitätsbereiche intermetallischer AB_3 -Phasen.^[46] Eine ausführliche allgemeine Übersicht zu Verbindungen des Typs A_xB_y ist in [43, 45, 47] enthalten. Eine konzeptionelle Übersicht gibt [48]. Von fundamentaler Bedeutung im allgemeinen und im Rahmen dieser Arbeit von speziellem Interesse sind speziell die verschiedenen Strukturbereichsdiagramme von Verbindungen mit äquiautomarer Zusammensetzung $\text{AB}^{[44]}$ und solche vom Typ AB_3 .^[46] Das Konzept konnte zudem erfolgreich auf Quasikristalle erweitert werden.^[49] Eine Übersicht über die jeweiligen Zahlenwerte der hier näher vorgestellten Parameter gibt Tab. 2.

Tab. 2: Kristallstrukturdominierende Faktoren der Elemente Ir, Co, Mg und Zn. Nach *Villars* sind die bestimmenden Faktoren für die Ausbildung einer Kristallstruktur im wesentlichen fünf verschiedenen Faktoren oder Gruppen zuzuordnen, die jeweils durch die in Klammern angegebene Größe zahlenmäßig charakterisiert wird: einem Atomzahlfaktor (Kernladungszahl, Z), einem Valenzelektronenfaktor (Valenzelektronenzahl, N_v), einem elektrochemischen Faktor (Elektronegativitäten nach *Martynov* und *Batsanov*, χ^{MB}), einem Größenfaktor (Pseudopotentialradien nach *Zunger*, R_{s+p}^Z), sowie einem Faktor für die Kohäsivenergie (Schmelzpunkt, T_m). Alle Werte hierfür sind aus [43] und [48] entnommen. Zusätzlich sind die *Mendelejew-Zahlen* \mathcal{M} (aus [45]) und die d -Orbitalenergien H_{ii} (aus [46]) angegeben.

Element	Z	N_v	χ^{MB}	R_{s+p}^Z	T_m/K	\mathcal{M}	H_{ii}/eV
Ir	77	9	1,87	2,628	2683	65	-15,14
Co	27	9	1,72	2,020	1768	64	-14,77
Mg	12	2	1,31	2,030	922	73	-
Zn	30	12	1,44	1,880	693	76	-18,29

Symmetrieprinzip Die spezielle Bedeutung des Symmetrieprinzips in der Kristallchemie in den Formulierungen von *Laves*, *Brunner* und *Bärnighausen* erläutert [33]*. Im Zusammenhang mit der überragenden Bedeutung des Symmetrieprinzips in allen Bereichen der Naturwissenschaften, vor allem aber auch in der Physik,^[50] soll außerdem auf die Prinzipien von *Newmann* („Die räumliche Symmetrie einer Eigenschaft kann nicht geringer sein als die strukturelle Symmetrie des Kristalls.“) und *Curie* („Ein unter einer äusseren Einwirkung stehender Kristall weist diejenigen Symmetrieelemente auf, die dem Kristall ohne diese Einwirkung und der Einwirkung ohne den Kristall gemeinsam sind.“) sowie auf das Theorem von *Noether* („Zu jeder kontinuierlichen Symmetrie eines physikalischen Systems gehört eine Erhaltungsgröße und umgekehrt.“) aufmerksam gemacht werden.⁹ Schließlich zeigt *Janner*, daß neben der Zusammensetzung, der lokalen Atomanordnung, sowie der Raumgruppensymmetrie in vielen Fällen auch die Metrik der Elementarzelle auf bevorzugte Werte beschränkt ist, wiewohl die Begründung hierfür noch aussteht.^[18, 19]

Schlußfolgerung Erstaunlich viele aller intermetallischen Phasen folgen den in diesem Abschnitt vorgestellten Prinzipien, wenn auch deren Kenntnis beileibe nicht dazu ausreicht eine echte Kristallstrukturvorhersage zu ermöglichen.¹⁰ Trotz der großen potentiellen Bedeutung erweist sich das Problem als äußerst schwierig, da die zu betrachtende mehrdimensionale Energiehyperfläche üblicherweise durch das Vorliegen einer sehr großen Anzahl lokaler Energieminima gekennzeichnet ist, die voneinander durch zum Teil große Aktivierungsbarrieren separiert werden. Dadurch versagen Methoden auf Basis molekuldynamischer und Monte-Carlo-Simulationen sehr leicht. Eine gezielte Berechnung aller wahrscheinlichen Strukturtypen scheitert dagegen bald schon an der schier unendlichen Anzahl der in Frage kommenden Modellstrukturen, so daß die empirisch formulierten Prinzipien in der Praxis eine sehr hohe Bedeutung erlangen können. Trotzdem ist ihre Anwendung auf dem Gebiet intermetallischer Phasen häufig eingeschränkt zu betrachten; wofür *komplexe* intermetallische Phasen, darunter auch jene des Ir-Zn Systems, beispielgebend sein können. Die intermetallischen Phasen des Ir-Zn-Systems können, durch Analogieschlüsse begründet, zu den *messingartigen* Phasen gezählt werden. Der kristallstrukturbestimmende Faktor, dem für diese Klasse intermetallischer Phasen der größte Einfluß beigemessen wird, die *Valenzelektronenkonzentration*, wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

1.3 Hume-Rothery-Phasen

Als *Hume-Rothery-Phasen* werden intermetallische Phasen bezeichnet, bei denen die *Valenzelektronenkonzentration* (VEK) als strukturbestimmender Faktor angesehen wird.¹¹ Alternativ

⁹Die genannten Prinzipien und Theoreme sind in allgemeinverständlicher Form zitiert. Dies soll aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß es keine mathematisch strenge Begründung gäbe. Speziell das Theorem von *Noether* ist vor allem das Ergebnis einer mathematischen Analyse, als das einer empirischen Feststellung. Für eine Diskussion der Anwendung des Symmetrieprinzips in der Physik siehe [50].

¹⁰Das Versagen, die Kristallstruktur einer Verbindung allein aus ihrer chemischen Zusammensetzung und den Eigenschaften der sie konstituierenden Elemente vorherzusagen, wurde von *Maddox* als „one of the continuing scandals in the physical sciences“ bezeichnet.^[51]

¹¹Sprachlich ungenau, doch durchaus verbreitet, wird daher auch der Begriff der „Elektronenverbindungen“ (engl. *electron compounds*) verwendet.

spricht man auch von *messingartigen Phasen*, da die im Zweistoffsystem Cu–Zn aufgefundenen Messing-Legierungen als prototypische Vertreter der Verbindungsklasse gelten können; wie übrigens auch die seit dem Altertum als Bronzen bekannten Legierungen des Cu mit Sn.

Der bestimmende Einfluß der Valenzelektronenzahl auf die Kristallstrukturen intermetallischer Phasen und die Phasenabfolge innerhalb ihres Systems wurde durch den Metallurgen *Hume-Rothery* in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts erkannt, der als Ergebnis seiner Forschungen zur gegenseitigen Löslichkeit der Metalle im festen Zustand eine Reihe empirischer Regeln für das Auftreten von Mischkristallen und intermetallischen Phasen formulieren konnte.^[17]

- (i) Feste Lösungen sind begünstigt, wenn sich die Atomradien der Komponenten um nicht mehr als 15% unterscheiden (Atomradienfaktor).
- (ii) Feste Lösungen sind begünstigt, wenn die Elektronegativitäten der Komponenten sich nur geringfügig unterscheiden, größere Unterschiede begünstigen hingegen die Bildung intermetallischer Phasen (Elektronegativitätsfaktor).
- (iii) Höhervalente Metalle lösen sich zu einem größeren Anteil in niedrigervalenten Metallen, als im umgekehrten Fall (Valenzelektronenfaktor).

Darüberhinaus beobachtete er, daß Phasen mit bestimmter Kristallstruktur in guter Näherung bei gleicher mittlerer Valenzelektronenkonzentration auftreten. Diese wird als

$$\text{VEK} = \frac{\text{Anzahl der Valenzelektronen}}{\text{Anzahl der Atome}} = e/a \quad (1.3.1)$$

definiert, wobei sich die Anzahl auf die kristallographisch bestimmte Zusammensetzung der Elementarzelle bzw. einer Formeleinheit bezieht. Angewendet auf die γ -Messingphasen Cu_5Zn_8 , Cu_9Al_4 und $\text{Na}_{31}\text{Pb}_8$ ergibt sich der folgende exemplarische Zusammenhang:

$$e/a = \frac{5(+1) + 8(+2)}{\underbrace{13}_{\text{Cu}_5\text{Zn}_8}} = \frac{9(+1) + 4(+3)}{\underbrace{13}_{\text{Cu}_9\text{Al}_4}} = \frac{31(+1) + 8(+4)}{\underbrace{39}_{\text{Na}_{31}\text{Pb}_8}} = \frac{21}{13} \approx 1,615. \quad (1.3.2)$$

Ähnliche Beziehungen lassen sich auch für die β - und ε -messingartigen Phasen herstellen, dann jeweils für ideale e/a -Verhältnisse von $\frac{21}{14} \approx 1,50$ (β -Phasen) und $\frac{21}{12} \approx 1,75$ (ε -Phasen).^[33] Nach *Bradley* sind die idealen Valenzelektronenkonzentrationen durch die empirische Beziehung

$$e/a = \frac{2n - 1}{n} \quad (1.3.3)$$

in geschlossener Form berechenbar. Die Zuordnung

Phase	α	β	γ	γ_1	γ_2	ε	ζ	η
Formel	Cu	Cu_3Al	Cu_2Al	Cu_5Al_3	Cu_3Al_2	Cu_7Al_5	Cu_4Al_3	CuAl
n	1	2	3	4	5	6	7	∞
e/a	1/1	3/2	5/3	7/4	9/5	11/6	13/7	2/1

beschreibt die Phasenabfolge innerhalb des Cu–Al-Systems, eine Zuordnung für die Phasen des Cu–Zn-Systems ist in ähnlicher Weise möglich.^[52] In dieser Reihe besitzt die γ -messingartige

Phase eine ideale Valenzelektronenkonzentration von $e/a = \frac{5}{3} \approx 1,67$ anstelle des Wertes $e/a = \frac{21}{13} \approx 1,62$. Allerdings muß hierbei die ohnehin meist vorhandene Phasenbreite berücksichtigt werden, dann liegen unter Umständen beide Valenzelektronenkonzentrationen innerhalb des Homogenitätsgebietes und eine Unterscheidung, welcher Wert der „richtige“ ist, ist wenig sinnvoll.

Zum Teil können die von der Formel vorhergesagten Zahlenwerte auf der Grundlage des *Jones-Modells* theoretisch begründet werden. Zum Teil dürfte es sich aber „nur“ um eine numerische Koinzidenz handeln, und zwar umso mehr, wie die Bedeutung der als „idealtypisch“ angesehenen Werte der Valenzelektronenkonzentration, die jeweils einen eigenen Strukturtyp repräsentieren sollen, selbst in Frage steht. Allerdings ist empirisch auch nachweisbar, daß eine Zunahme der Häufigkeit intermetallischer Phasen für solche Zusammensetzungen beobachtet wird, die einem Verhältnis kleiner ganzer Zahlen entsprechen (vgl. hierzu Abschnitt 1, sowie [43]).¹² Für *Hume-Rothery-Phasen* kommen *Sato* und *Toth* zu dem Schluß:^[53]

As is well known, there is too much regularity in the electron-atom ratio at which a definite phase boundary appears in different alloys, for the empirical Hume-Rothery rule to be written off as a mere coincidence.

Dafür spricht auch die Tatsache, daß mit Hilfe der von *Hume-Rothery* aufgestellten empirischen Regeln erstaunlich weitreichende nachträgliche Begründungen für die Existenz und Stabilität ternärer, ikosaedrischer Quasikristalle in Abhängigkeit von deren Valenzelektronenkonzentration gegeben werden konnten,^[54] eine Anwendung, die weit über den ursprünglichen Anwendungsbereich der Regeln hinausgeht.

Schlußfolgerungen Die durch die vorhergehenden Beispiele illustrierte Grundidee des *Hume-Rothery* Konzeptes besteht also darin, daß derselbe Kristallstrukturtyp für mehrere unterschiedliche Phasen unabhängig von der Art der konstituierenden Elemente und von einer spezifischen Zusammensetzung mit gleichbleibend festgelegten stöchiometrischen Koeffizienten für gleiche Werte der Valenzelektronenkonzentration realisiert wird.

Eine Schwierigkeit des *Hume-Rothery* Konzeptes in der gerade beschriebenen Form liegt darin, daß es nicht immer klar ist, wie man die Zahl der Valenzelektronen für bestimmte Elemente

¹²Es dürfte sich in diesem Fall also ähnlich verhalten, wie in der Astronomie, nach der die *Titius-Bodesche* Beziehung

$$a_n = 0,4 + 0,3 \cdot 2^n \text{ AE}$$

für $n = -\infty, 1, 2, \dots$ auffällig gut die mittleren Bahnradien a der Planeten anzugeben imstande ist ($n = 3$ entspricht dem Asteroidengürtel, Neptun besitzt keine Entsprechung, 1 astronomische Einheit (AE) $\approx 150 \times 10^6$ km). Eine mögliche Erklärung dafür bilden gravitative Resonanzphänomene innerhalb des Sonnensystems. Ein anderes Beispiel stellt die von *Balmer* empirisch aufgefunden Formel

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

dar, die die Berechnung der Lage der Spektrallinien des atomaren Wasserstoff im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums erlaubt (*Balmer-Serie*: $m = 2$, $n \geq m + 1$). In diesem Fall bestätigte die zuerst durch *Bohr* formulierte quantenmechanische Beschreibung des Wasserstoffatoms die exakte Gültigkeit der Formel.

ansetzen soll. So wird man ohne größere Schwierigkeiten argumentieren dürfen, daß Zn über zwei Valenzelektronen verfügt, da die d -Elektronen für eine Bindung kaum zur Verfügung stehen. In gleicher Weise werden Cu, Ag und Au jeweils ein Valenzelektron zugeordnet und für die Metalle der Gruppen 8 bis 10 wird häufig eine Zahl von Null angesetzt. Letzteres mag sich auch in einer Vielzahl von Fällen bewährt haben, führt aber, wie man später noch sehen wird, für die Phasen des Ir–Zn Systems zu einigen Problemen, so daß man für Ir in diesem Fall eher einen negativen Wert von -1 annimmt. In Wahrheit offenbart sich hier eine konzeptionelle Schwäche, da *niemand* bislang den „wahren“ Wert kennt! Dieses Umstandes war sich *Hume-Rothery* selbst jedoch bewußt:^[55]

It was first shown by Ekman that phases with a γ -brass structure are formed by some of the transition elements, and that these appear at the same electron concentration, 21/13, if the transition element is given a zero valency. These phases are of widely varying composition, and probably no great significance attaches to an exact zero valency, because the facts would be covered equally well by a small positive or negative valency of the transition element.

Allerdings, auch das wird im späteren Verlauf dieser Arbeit deutlich, gibt es trotz der inkonsistenten numerischen Rationalisierung gute Gründe, die intermetallischen Phasen des Ir–Zn Systems als *Hume-Rothery* Phasen zu bezeichnen.

1.4 Das *Jones*-Modell zur Erklärung der Stabilität der *Hume-Rothery*-Phasen

Einleitung Um die durch *Hume-Rothery* zunächst empirisch gefundenen Werte der Valenzelektronenkonzentration, bei denen bestimmte ausgezeichnete Strukturtypen realisiert werden, erklären zu können, entwickelte *Jones* ein quantitatives Modell der Elektronenstruktur dieser Phasen.^[56–59]

Orts- und Impulsraum der Elektronen in einer Kristallstruktur Die Diskussion des *Jones*-Modells erfolgt auf der allgemeinen Grundlage der Elektronenenergien. Die maximale kinetische Energie (Fermi-Energie) eines Elektrons ist nach

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m_e} \quad (1.4.1)$$

proportional zu seinem Impuls p_F und der durch die Impulsvektoren \mathbf{p} aller Elektronen einer Phase aufgespannte Impulsraum (*momentum space*) steht über

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (1.4.2)$$

mit dem durch die Wellenvektoren \mathbf{k} aufgespannten k -Raum in Beziehung, der bis auf einen Faktor 2π isomorph zu dem bekannten reziproken Raum der Kristallographie ist.^[33] Hierbei ist \hbar das reduzierte Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Die Beziehung zum durch die Ortsvektoren \mathbf{r} aufgespannten Ortsraum der Elektronen, d.h. zur Elektronendichteverteilung einer Kristallstruktur und damit zum röntgenkristallographisch meßbaren sowie chemisch interpretierbaren Raum, wird

durch Fouriertransformation hergestellt. Es ist eine allgemeine Eigenschaft eines über eine Fouriertransformation verbundenen Funktionenpaares (F, f) , worin die Funktionen f und F jeweils Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen darstellen, daß das Produkt der Varianzen die Relation

$$\sigma^2(F) \sigma^2(f) \geq 1 \tag{1.4.3}$$

erfüllt (σ ist die Standardabweichung). Übertragen auf den realen und reziproken Raum in der Kristallographie, d.h. dem Orts- und Impulsraum der Elektronen in einer Kristallstruktur, ist die physikalische Interpretation gleichbedeutend zu jener der quantenmechanischen Unschärfere-lation.

Fermi-Flächen-Brillouin-Zonen Wechselwirkungen im Jones-Modell Die grundlegende Idee des *Jones-Modells* ist darin die einer konstruktiven Wechselwirkung der *Fermi-Fläche* der betrachteten Legierung mit ausgezeichneten Flächen ihrer *Brillouin-Zone*. Die *Fermi-Fläche* entspricht der Grenze zwischen dem energetisch höchstliegenden besetzten Zustand und dem ersten unbesetzten Zustand in der elektronischen Bandstruktur eines Festkörpers. In der Näherung des freien Elektronengases kann die *Fermi-Fläche* als im wesentlichen sphärisch, d. h. von Kugelgestalt, angesehen werden, mit eventuell leichten lokalen Verzerrungen an den Kontaktstellen mit den *Brillouin-Zonenflächen*. Die (erste) *Brillouin-Zone* eines Festkörpers entspricht dem Wirkungsbereichspolyeder, welches durch das reziproke Gitter definiert wird. So ist beispielsweise das reziproke Gitter zu den kubisch innenzentriert (*cI*) kristallisierenden β -Messing Phasen ein kubisch flächenzentriertes Gitter (*cF*). Der hierdurch definierte Wirkungsbereichpolyeder ist ein Rhombendodekaeder, mit zwölf Seitenflächen, die durch die Form $\{110\}$ bestimmt sind (Abb. 2).

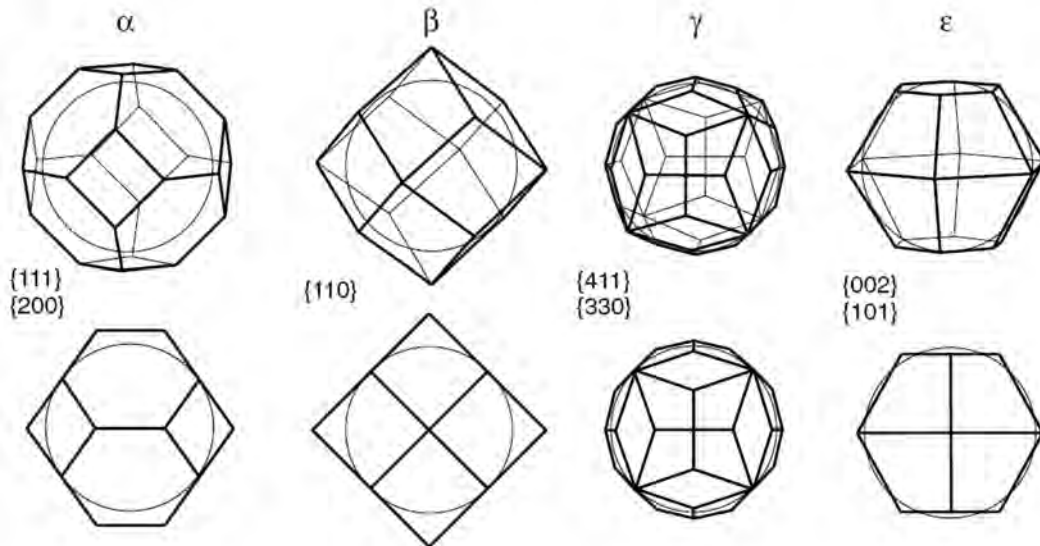


Abb. 2: *Brillouin-Zonen* der Messingphasen mit einbeschriebenen *Fermi-Kugeln* (aus [60]). Der Radius der *Fermi-Kugeln* entspricht dem an der Grenze der Phasenstabilität maximal erreichbaren Populierungsgrad energetisch günstiger elektronischer Zustände. Abgebildet sind perspektivische Darstellungen (oben) und korrespondierend dazu die jeweiligen Projektionen (unten). Letzteren lassen sich die Kontaktbereiche zwischen *Fermi-Kugeln* und *Brillouin-Zonen* entnehmen. Die *Brillouin-Zonen* Polyeder sind durch die angegebenen kristallographischen Formen $\{hkl\}$ definiert.

Das *Brillouin-Zonen*-Polyeder ist somit eindeutig von der eingenommenen Kristallstruktur bestimmt, ähnlich wie die *Fermi-Grenze* durch die Anzahl der Valenzelektronen. Als weitere Näherung wird innerhalb eines Phasengebiets angenommen, daß sich die elektronische Bandstruktur

des Festkörpers bezüglich der Abfolge der Energieniveaus und der daraus resultierenden Zustandsdichte nicht ändert (*rigid band approximation*). Eine Änderung der Gesamtelektronenzahl des Systems bewirkt in dieser Näherung nur eine entsprechend große Verschiebung der *Fermi*-Grenze.

Das *Jones*-Modell geht davon aus, daß eine sukzessive Besetzung der elektronischen Zustände erfolgt, beginnend bei energetisch tiefliegenden Zuständen, die durch Elektronen mit geringer kinetischer Energie und einhergehend niedrigem Impuls p besetzt werden. Der jeweils maximale Impuls p_{\max} entspricht nach *de Broglie* einer minimalen Wellenlänge λ_{\min} ,

$$p_{\max} = \frac{h}{\lambda_{\min}}, \quad (1.4.4)$$

mit h dem *Planckschen* Wirkungsquantum. Der maximale Impuls ist gleichbedeutend mit dem Fermi-Impuls p_F , der für eine isotrope Verteilung des Elektronengases den Radius der resultierenden Fermi-Kugel beschreibt. Im *Jones*-Modell liegt die minimale Wellenlänge der Elektronen mit dem größten Impuls, d. h. solchen, die Zustände nahe der *Fermi*-Grenze besetzen, in der Größenordnung reziproker Gittervektoren \mathbf{K}_{hkl} . Anstelle der Wellenlänge können diese Zustände auch durch Wellenvektoren \mathbf{k}_F dargestellt werden. Elektronische Zustände nahe der *Fermi*-Grenze sind dann solche, die im reziproken Raum nahe der Oberfläche der *Fermi*-Kugel lokalisiert sind, deren Wellenvektor \mathbf{k}_F im einfachsten Fall dem Radius der *Fermi*-Kugel entspricht. Das *Brillouin*-Zonen-Polyeder ist aufgrund der Gitterdefinition stets zentrosymmetrisch, d. h. ein Körper (Parallelepipet) mit bezüglich entgegengesetzter Gitterrichtungen parallel verlaufenden Seitenflächen. Deren Abstand ist durch den Betrag eines Gittervektors, $|\mathbf{K}_{hkl}| = d_{hkl}^*$, gegeben. Im Falle der Gleichheit dieses Gittervektors mit dem Durchmesser der *Fermi*-Kugel,

$$\mathbf{K}_{hkl} = 2 \mathbf{k}_F \quad (1.4.5)$$

beobachtet man ein Resonanzphänomen, das sich auch in der Intensitätsverteilung im Beugungsdiagramm bemerkbar macht. Die intensitätsstärksten Reflexe hkl korrespondieren gerade mit den reziproken Gittervektoren \mathbf{K}_{hkl} , für die Gl. (1.4.5) annähernd erfüllt ist. An der *Fermi*-Grenze führt dies außerdem zu einer Verringerung der Zustandsdichte in Form einer Pseudo-Bandlücke (*pseudo gap*). Allgemein gilt, daß Zustände mit $\mathbf{K}_{hkl} \geq 2 \mathbf{k}_F$ energetisch günstig sind, $\varepsilon < \varepsilon_F$, und zwar umso mehr, je besser die Gleichheitsbedingung Gl. (1.4.5) erfüllt wird. Eine Besetzung elektronischer Zustände darüber hinaus, $\varepsilon > \varepsilon_F$, d. h. mit $\mathbf{K}_{hkl} < 2 \mathbf{k}_F$ sind energetisch ungünstig und geben Anlaß zu einer strukturellen Änderung infolge einer Phasenumwandlung. Die Kristallstruktur der neu entstandenen Phase definiert hierbei ein neues *Brillouin*-Zonen-Polyeder mit veränderten reziproken Gittervektoren \mathbf{K}'_{hkl} , für das nun die Bedingung $\mathbf{K}'_{hkl} \geq 2 \mathbf{k}_F$ unter anderen Vorzeichen wieder gilt.

Auf diese Weise erklärt das *Jones*-Modell sehr gut die experimentell beobachteten Stabilitätsbereiche der messingartigen Hume-Rothery Phasen, die empirisch abgeleiteten kritischen Valenzelektronenzahlen, bei der es zu einem Phasenwechsel kommt, sowie die spezifische Stabilität der vorgefundenen Strukturtypen. Auf Basis derselben Überlegungen lassen sich auch die komplizierten Elementstrukturen der Manganmodifikationen verstehen (α -Mn, *cI* 58; β -Mn, *cP* 20).^[61]

Grenzen des Jones-Modells Die Kritik am *Jones*-Modell richtet sich vor allem gegen die Approximation der *Fermi*-Fläche durch eine mehr oder minder deformierte Kugel,^[53] infolge des

grundsätzlichen Infragestellens der Freien-Elektronen-Näherung. In der Tat sind bereits die *Fermi*-Flächen vieler Elemente in so hohem Maße strukturiert und deformiert, daß die Berechnung des Besetzungsgrades auf Grundlage der Kugelform nur als sehr grobe Näherung gelten kann. Außerdem ist bekannt, daß beispielsweise die durch die Formen $\{330\}$ und $\{411\}$ aufgespannte *Brillouin*-Zone des γ -Messings unvollständig ist, insofern noch darüberhinaus reichende, d.h. energetisch höherliegende Zustände existieren, die durch das einfache Modell nicht erfasst werden. Von *Pauling* stammt deshalb eine Erweiterung auf ein durch die Formen $\{600\}$ und $\{442\}$ beschriebenes Wirkungsbereichpolyeder, das eine signifikant bessere Anpassung ergibt.^[61]

Fermi-Flächen-Brillouin-Zonen Wechselwirkung unter Druck Die außerordentliche Stabilität des γ -Messing Strukturtyps gegenüber äußeren Zwängen zeigt sich exemplarisch in Druckexperimenten an Cu_5Zn_8 , das bis zu Drucken von 50 GPa keinerlei Tendenz zur Phasenumwandlung zeigt.^[60, 62] Im Gegenteil lässt sich begründen, daß die Wechselwirkung zwischen der *Fermi*-Fläche und der *Brillouin*-Zone mit zunehmenden Druck energetisch begünstigt wird, wodurch sich die Stabilität des γ -Messing Strukturtyps noch über das bei Normaldruck vorliegende Maß erhöht.^[60]

Weiterführende Literatur Zu einigen physikalischen Eigenschaften der prototypischen γ -Messing-Phase Cu_5Zn_8 und ihrer Diskussion auf Grundlage der Elektronenstruktur siehe [63]. Das darin beschriebene Verhalten, z.B. hinsichtlich der Variation der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zusammensetzung, kann, wenn auch nicht vollkommen, aber doch zumindest qualitativ auf andere, zum γ -Messing isotype Phasen übertragen werden. Eine ausführliche Darstellung der Beziehungen zwischen der Valenzelektronenkonzentration und einigen physikalischen Eigenschaften von *Hume-Rothery* Phasen gibt auch [64]. Für eine Zusammenfassung der bezüglich der Elektronenstrukturen von *Hume-Rothery* Phasen gewonnenen Erkenntnisse sei noch auf die umfangreiche Arbeit von *Massalski* und *Mizutani* verwiesen.^[65] Eine molekülorbitaltheoretische Begründung der empirischen Beziehungen zwischen Elektronenzahl und Struktur geben *Hoistad* und *Lee* sowohl für die Valenzelektronenkonzentration, als auch für weitere, in der Molekül- und Clusterchemie gebräuchliche Elektronenabzählregeln.^[66, 67] Schließlich können die von *Hume-Rothery* aufgestellten Regeln auch zur Erklärung der Stabilität von Quasikristallen herangezogen werden.^[54]

2 Aperiodische Kristalle und höherdimensionale Kristallographie

Periodische Kristalle Eine gebräuchliche Definition beschreibt Kristalle als *anisotrope homogene* Körper, deren Bausteine (Atome, Ionen, Moleküle) *dreidimensional periodisch* angeordnet sind.^[68, 69] Die Anisotropie in den physikalischen Eigenschaften und die periodische Homogenität unterscheiden den *kristallinen* Zustand der Materie von dem des flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustandes. Die dreidimensionale *Translationsperiodizität* bewirkt eine *Fernordnung* der Bausteine, die weit über atomare Größenordnungen hinaus aufrechterhalten und überhaupt die Voraussetzung ist, unter der die Aufklärung der Kristallstruktur über Beugungsexperimente und ihre anschließende Klassifizierung auf Basis der dreidimensionalen Raumgruppen erfolgen kann.

Der Grad der Fernordnung bestimmt unmittelbar die Größe des Volumenbereichs, in dem *kohärente* Streuung erfolgen kann und damit praktisch die Gesamtintensität an gebeugter Strahlung. Die vorliegende Fernordnung gestattet außerdem die Übertragung theoretischer, anhand des unendlich ausgedehnten, mathematisch definierten Idealkristalls entwickelter, und streng nur hierfür Gültigkeit besitzender Methoden auf den endlichen, fehlerbehafteten Realkristall. Gemessen an der geschilderten Bedeutung der *Translationsperiodizität* für die Erzeugung von *Fernordnung* und einer immensen Zahl translationsperiodisch geordneter Kristallstrukturen als Beispielen, wundert es nicht, daß beide Begriffe als bedeutungsgleich verstanden werden können. Dies täuscht allerdings darüber hinweg, daß das Vorliegen von Translationsperiodizität für die Fernordnung der Kristallbausteine zwar eine hinreichende aber keine notwendige Bedingung darstellt.^[70]

Aperiodische Kristalle Das wohl berühmteste und weitreichendste Beispiel hierfür stellen *Quasikristalle* dar. Hierbei handelt es sich um eine zuerst 1984 beschriebene Substanzklasse,^[71] deren Vertreter so eindeutig gegen scheinbare Grundannahmen der Kristallographie verstießen, daß 1992 eine Neudefinition des kristallinen Zustandes durch die *International Union of Crystallography* (IUCr) erfolgte:^[72] „[...] by *crystal* we mean any solid having an essentially discrete diffraction diagram, and by *aperiodic crystal* we mean any crystal in which three-dimensional lattice periodicity can be considered to be absent.“ Seither stellen Quasikristalle eine so gut untersuchte Klasse anorganischer Festkörper dar, daß alle zunächst vorgebrachten Zweifel^[73] an der Existenz dieses neuen Zustandes kondensierter Materie beseitigt werden konnten.¹³ Bemerkenswert an der getroffenen Neudefinition ist die Hinwendung zum Diffraktogramm, dem experimentellen Ergebnis eines Beugungsexperiments und der eigentlichen *Observablen*, im Gegensatz zur daraus indirekt und unter methodisch begründeten Annahmen und Näherungen bestimmten Kristallstruktur. Neben den Quasikristallen zählen die inkommensurabel modulierten Phasen, sowie die inkommensurablen Kompositstrukturen zu den aperiodischen Kristallen. Einen Überblick über das Themengebiet geben Monographien der IUCr,^[75, 76] sowie Übersichtsartikel.^[70, 77–88]

Höherdimensionale Kristallographie Höherdimensionale ($d > 3$) Räume oder Objekte sind der menschlichen Vorstellungskraft nur noch bedingt zugänglich. Mathematisch betrachtet existiert aber eine Reihe von Möglichkeiten durch Verallgemeinerungen und Analogieschlüsse ein vollständiges Bild zu erlangen, wenn auch nicht in dem Sinne umfassend, wie dies für niedrigere Dimensionen $d \leq 3$ der Fall sein mag. Die überwiegende Mehrheit der in der klassischen, im wesentlichen auf drei räumliche Dimensionen konzentrierten Kristallographie entwickelten Konzepte läßt sich zwanglos auf n -dimensionale Räume verallgemeinern. In Abb. 3 wird dies, ausgehend von einem null-dimensionalen Punkt (entsprechend der Definition antiker Geometer: „Ein Punkt ist, was keine Teile hat“), skizzenhaft veranschaulicht:

Alle wesentlichen Objekte des kristallographischen Tuns – reale und reziproke Koordinaten, Abstandsmaße, Polyeder und Elementarzellen, Gitter, Symmetrieelemente und Bewegungsgruppen – sind darin als grundsätzlich auf höherdimensionale Räume verallgemeinerbar gezeigt. Häufig kann hierbei eine direkte Analogie zwischen der dreidimensionalen Beschreibung und niedrigerdimensionalen Beschreibungen hergestellt werden, die sich entsprechend auch auf höherdimensionale

¹³Für eine ausführlichere Darstellung im Rahmen eigener Arbeiten sei auf [74] und darin zitierte Literatur verwiesen.

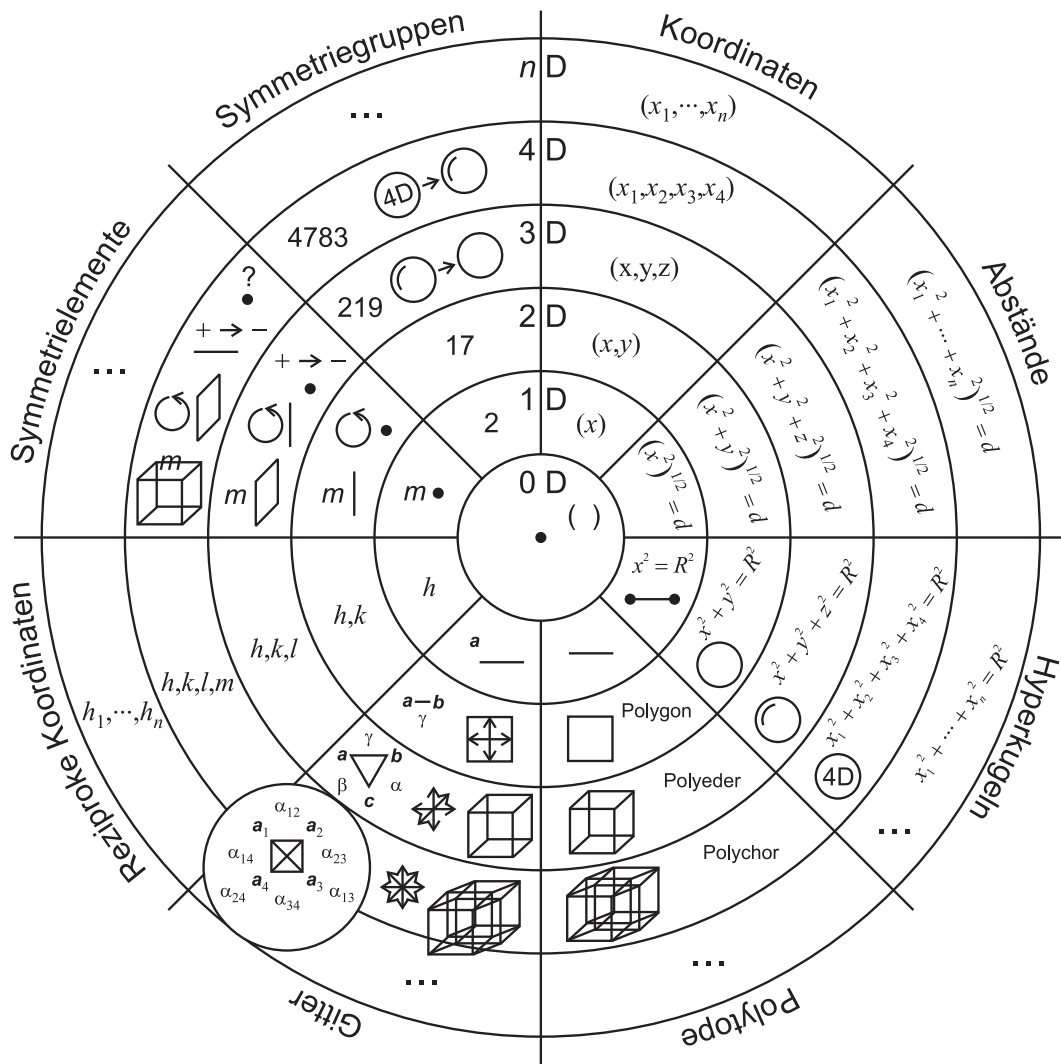


Abb. 3: Verallgemeinerungen kristallographischer Konzepte in Räumen beliebiger Dimensionszahl.

nale Beschreibungen anwenden lässt. Einige Beispiele hierfür sollen, sofern spätere Kapitel darauf zurückgreifen, im folgenden ausführlicher erläutert werden.

Indizierung von Beugungsbildern Die Indizierung der Reflexmuster aperiodischer Kristalle erfolgt auf der Basis verallgemeinerter *Miller-Indices* $(h_1 h_2 \dots h_n)$ und korrespondierender Basisvektoren $(\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \dots, \mathbf{a}_n^*)$.

Benötigt man bei gitterperiodischen Kristallen ein Tripel ganzer Zahlen $(h k l)$, so bedarf es eines Quadrupels $(h k l m)$ für eindimensional modulierte Kristalle und eines Quintupels $(h k l m_1 m_2)$ im Falle der zweidimensional modulierten Struktur des IrZn₃. Die aperiodische Struktur des dodekagonalen Tantaltellurids aus der Gruppe der axialen Quasikristalle erfordert ein Quintupel $(h_1 h_2 h_3 h_4 l)$ zur vollständigen Indizierung aller Reflexe¹⁴ und ein Sextupel $(h_1 h_2 h_3 h_4 h_5 h_6)$ ist zur Beschreibung der von ikosaedrischen Quasikristallen hervorgerufenen Beugungsmuster notwendig.

¹⁴Man beachte die konzeptionellen Unterschiede, die zwischen der Indizierung durch die verschiedenen Quintupel $(h k l m_1 m_2) \rightarrow (3 + 2)$ -dim. und $(h_1 h_2 h_3 h_4 l) \rightarrow (4 + 1)$ -dim. bestehen.

Der Streuvektor, der als Ortsvektor die Lage eines Reflexes im reziproken Raum kennzeichnet, ist allgemein als

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{a}_i^* \quad (2.0.6)$$

definiert. Da die Anzahl der verwendeten Basisvektoren im Falle aperiodischer Kristalle die drei Dimensionen des reziproken Raumes übersteigt, sind die zusätzlichen Vektoren zu den bereits vorhandenen linear abhängig.

Die Form der Gl. 2.0.6 und die entsprechende Verwendung von n -Tupeln zur Kennzeichnung der Reflexe entspricht formal den Ortsvektoren und den Koordinaten dazugehöriger Punkte in einem n -dimensionalen Raum.

Höherdimensionale Gitter Die Indizierung eines Beugungsbildes setzt das Vorhandensein eines Gitters (allgemeiner: \mathbb{Z} -Moduls) voraus. Die höherdimensionale Erweiterung des Gitterbegriffs ist einfach dadurch vorzunehmen, daß das niedrigdimensionale Gitter um weitere Basisvektoren ergänzt wird. Die Konstruktion eines n -dimensionalen kartesischen Koordinatensystems folgt hierbei der Konstruktion eines n -dimensionalen Maßpolytops (Abb. 4), indem, wie dies auch in niedrigeren Dimensionen der Fall ist, unendlich viele Fundamentalzellen des Gitters in allen n -Raumrichtungen aufeinander folgen.

In einem nulldimensionalen Raum ist das einzig existierende Objekt ein Punkt Π_0 , der als einfachstes aller Polytope aufgefasst werden kann. Die Position des Punktes ist unbestimmt, insofern er den gesamten nulldimensionalen Raum ausfüllt. Eine Bewegung kann nur in einen Raum zusätzlicher Dimension hinein erfolgen, wobei der Bereich zwischen dem Ausgangs- und Endpunkt der Bewegung dem Segment einer Geraden entspricht. Auf diese Weise konstruiert man das Polytop Π_1 als eine eindimensionale Strecke, die von zwei nulldimensionalen Endpunkten begrenzt wird. Analog hierzu wird das zweidimensionale Polytop Π_2 (*Polygon*) durch Geradensegmente begrenzt, welche eine Fläche formen. Ein dreidimensionales Polytop Π_3 (*Polyeder*) wird durch Flächen begrenzt, welche einen Körper formen. Ein vierdimensionales Polytop Π_4 (*Polychor*) wird durch Körper begrenzt, welche einen Hyperkörper formen. Allgemein wird ein n -dimensionales Polytop Π_n also durch Polytope Π_{n-1} begrenzt, die ihrerseits durch Polytope Π_{n-2} begrenzt werden, die ihrerseits durch Polytope Π_{n-3} begrenzt werden, \dots , bis man schließlich wieder bei der fundamentalen Begrenzungseinheit, dem Punkt Π_0 gelangt ist.

Auf ähnliche Weise lassen sich neben den n -dimensionalen Maßpolytopen γ_n (verallgemeinerte Würfel, $\gamma_3 =$ Würfel) auch die n -dimensionalen Simplexe α_n (verallgemeinerte Pyramiden, $\alpha_3 =$ Tetraeder), sowie die n -dimensionalen Kreuzpolytope β_n (verallgemeinerte Bipyramiden, $\beta_3 =$ Oktaeder) konstruieren, so daß in jeder Dimension (mindestens) drei verschiedene, reguläre Polytope existieren.

Eine vierdimensionale, hyperkubische Elementarzelle zeichnet sich also durch vier, paarweise aufeinander senkrecht stehende, gleichlange Basisvektoren aus. Im allgemeinen Fall wird ein vierdimensionales Gitter durch zehn Gitterparameter, vier Längen und sechs Winkeln, charakterisiert. Sind alle Längen voneinander verschieden und alle Winkel ungleich 90° beschreibt dies den Fall der *hexaklinen* Kristallfamilie.^[90]

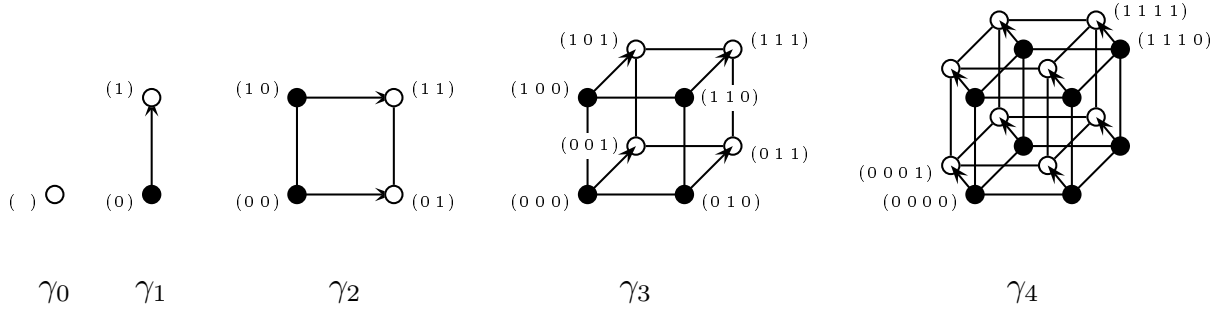


Abb. 4: Konstruktion der regulären n -dimensionalen Maßpolytope γ_n für $n \leq 4$ (nach [89]). Beginnend bei einem Punkt (Maßpolytop γ_0) ist jeder Schritt durch eine Parallelverschiebung des Maßpolytops γ_n in einen orthogonalen Raum der nächsthöheren Dimension $n + 1$ gekennzeichnet. Hierbei kennzeichnen Pfeile Bewegungen, die senkrecht zu bereits vorhandenen Dimensionen erfolgen, offene Kreise markieren neu erzeugte, geschlossene Kreise zuvor bereits vorhandene Punkte. Jedem Punkt ist seine Koordinatenbeschreibung in Form eines n -Tupels ganzer Zahlen beigeordnet (das Maßpolytop γ_4 ausgenommen). In der Folge erhält man als Maßpolytope γ_1 , γ_2 , γ_3 und γ_4 ein Geradensegment, ein Quadrat, einen Würfel und einen Hyperwürfel (Tesseract). Dieses Schema weiterführend, lassen sich dem Würfel analoge Polytope in Räumen beliebiger Dimension erzeugen.

Zu jedem Gitter existiert ferner ein reziprokes Gitter, entsprechend der allgemeingültigen Definition über das Skalarprodukt

$$\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{wenn } i = j \\ 1 & \text{wenn } i \neq j \end{cases} \quad (2.0.7)$$

An die Stelle eines Gitters tritt in der mathematischen Beschreibung des reziproken Raumes für aperiodische Kristalle ein sogenanntes \mathbb{Z} -Modul. Dies führt für Quasikristalle zu dem Phänomen, daß der reziproke Raum innerhalb des experimentell zugänglichen, im wesentlichen durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung eingeschränkten Beugungswinkelbereichs im mathematischen Sinn dicht mit Reflexen belegt ist. Wahrnehmbare Muster sind auf die intensitätsgewichtete und in ihrer praktisch erreichbaren Auflösung beschränkte Darstellung der Reflexe zurückzuführen. Erreicht man durch eine Änderung der experimentellen Parameter eine höhere Auflösung, erhöht sich die Anzahl der sichtbaren Reflexe im Beugungsdiagramm, ähnlich wie die Zahl der Sterne bei der Beobachtung des Sternenhimmels mit einem Teleskop gegenüber der mit bloßem Auge erhöht ist. Gleiches gilt für inkommensurabel modulierte Phasen, deren Modulationsvektor(en) Komponenten in allen drei Raumrichtungen besitzen, sofern man alle Satellitenreflexe, mit gegen ∞ gehender Ordnung, in Betracht zieht.

Wie in niedrigerdimensionalen Gittern existiert die Möglichkeit zusätzlicher Zentrierungen. So bezeichnet

$$\{E|00 \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}\} \quad (2.0.8)$$

$$\{E|00 \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}\} \quad (2.0.9)$$

die Zentrierungen in der $(3 + 2)$ -dimensionalen Raumgruppe des IrZn_3 . E bezeichnet darin den fünfdimensionalen Identitätsoperator, dessen Matricelemente e_{ij} in der Darstellung als 5×5 -Matrix durch das Kronecker-Symbol δ_{ij} (siehe Gl. 2.0.7) beschrieben werden können, $e_{ij} = \delta_{ij}$. Daran anschließend finden sich die Translationskomponenten der Zentrierungsvektoren.

Höherdimensionale Symmetrieelemente In ähnlicher Weise lassen sich durch Analogieschlüsse Vorstellungen über die in Räumen höherer Dimension anzutreffenden Symmetrieelemente gewinnen. Das folgende Schema^[91, 92] mag hierfür als Beispiel gelten:

Dimensionalität des Raumes n	Dimensionalität des Symmetrieelements			
	Punkt (0 D)	Gerade (1 D)	Ebene (2 D)	Hyperebene (3 D)
1	Spiegelung			
2	Drehung	Spiegelung		
3	Inversion	Drehung	Spiegelung	
4	?	Inversion	Drehung	Spiegelung

Was in drei Dimensionen Inversionspunkt, Drehachse und Spiegelebene sind, sind in zwei Dimensionen *Drehpunkt* und *Spiegelachse* (der Inversionspunkt hat keine Entsprechung in zwei Dimensionen), und in vier Dimensionen *Inversionsachse*, *Drehebene* und *Spiegelhyperebene* (in vier Dimensionen gibt es zusätzlich ein neues null-dimensionales Symmetrieelement).

Die relative Orientierung dreidimensionaler Symmetrieelemente läßt sich kompakt in Form von Stereogrammen darstellen (stereographische Projektion von der Kugeloberfläche auf die Kreisfläche), die entsprechende relative Orientierung *vierdimensionaler* Symmetrieelemente kann Hyperstereogrammen entnommen werden (stereographische Projektion von der Hyperkugeloberfläche auf die Kugeloberfläche). Auf diese Weise können die vierdimensionalen Kristallklassen auf gleiche Weise klassifiziert werden, wie die dreidimensionalen.^[90–93]

Höherdimensionale Raumgruppen In gleicher Weise wie in zwei und drei Dimensionen, lassen sich auch die Raumgruppen in höherdimensionalen Räumen konstruieren, indem man alle Möglichkeiten zur Kombination von Symmetrieelementen systematisch prüft. Allerdings erhöht sich die Zahl der zu betrachtenden Fälle mit jeder weiteren Dimension sehr schnell, wie aus Tab. 3 hervorgeht (die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die unterscheidbaren Raumgruppentypen ohne Berücksichtigung der Enantiomorphie,^[94] d. h. in drei Dimensionen zählt man $230 - 11 = 219$ Raumgruppentypen). Neben den n -dimensionalen Raumgruppen enthält Tab. 3 auch die Zahlen zu den $(n + d)$ -dimensionalen Raumgruppen, worin n die Dimension des physikalischen Raumes und d die Dimension eines eventuell vorhandenen, orthogonalen Raumes beschreiben. Die $(3 + d)$ -dimensionalen Raumgruppen sind spezielle Untergruppen der vier-, fünf- bzw. sechsdimensionalen Raumgruppen, nämlich solche, die $(3 + d)$ -reduzible Darstellungen besitzen.¹⁵

Die vierdimensionalen Raumgruppen sind vollständig in Buchform tabelliert,^[95] die $(3 + d)$ -dimensionalen Raumgruppen, darunter die $(3 + 2)$ -dimensionale Raumgruppe des IrZn_3 , wurden von *Yamamoto* zusammengestellt und im Internet veröffentlicht (<http://quasi.nims.go.jp/yamamoto/spgr.html>).

¹⁵Die Kennzeichnung als $(3 + d)$ -dimensional verdeutlicht die prinzipielle Unabhängigkeit der drei- bzw. d -dimensionalen Unterräume.

Tab. 3: Anzahl der Bravaisgitter, Kristallklassen und Raumgruppentypen in Räumen der Dimension $(n + d)$. (reproduziert nach [76]).

Klassifikation	Raumdimensionen $(n + d)$								
	1	2	3	4	5	6	3+1	3+2	3+3
Bravaisgitter	1	5	14	64	189	826	24	83	217
Kristallklassen	2	10	32	227	955	7104	31	75	137
Raumgruppentypen	2	17	219	4783	222018	28927922	756	3355	11764

Projektionen und Schnitte Zur Untersuchung höherdimensionaler Objekte eignen sich „naturegemäß“ höherdimensionale Räume gleicher Dimension bzw. die darin anwendbaren algebraischen Methoden. „Anschaulicher“ läßt sich das Studium höherdimensionaler Objekte gestalten, wenn man die Analyse in niedrigeren Dimensionen $d \leq 3$ ausführen kann. Hierzu und vor allem auch zur Visualisierung höherdimensionaler Objekte werden häufig niedrigerdimensionale Projektionen bzw. Schnitte des Objekts betrachtet. Bei geeigneter Vorgehensweise bleiben in vielen Fällen wesentliche Eigenschaften unverändert, oder lassen sich anhand der Projektion/des Schnittes einfach rekonstruieren. Als Beispiel sei die Erzeugung eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters aus einem dreidimensionalen kubischen Gitter erwähnt (Abb. 5).

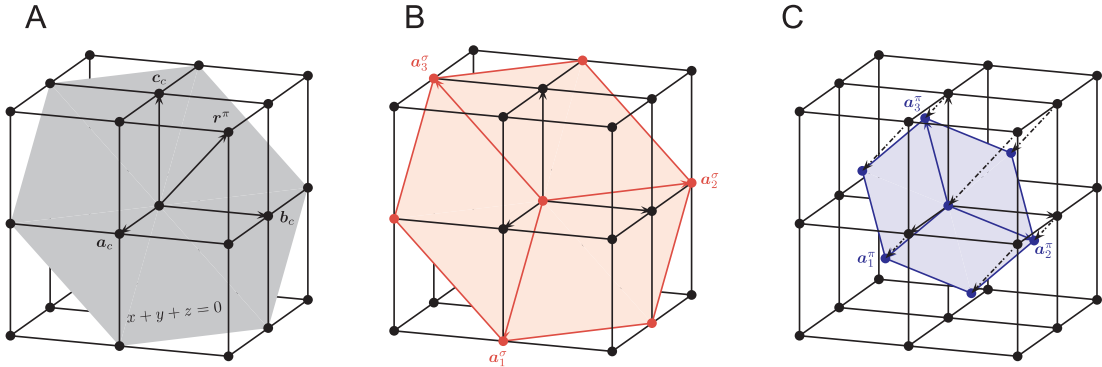


Abb. 5: Erzeugung zweidimensionaler hexagonaler Gitter aus einem dreidimensionalen kubischen Gitter. Ausschnitt aus dem dreidimensionalen, kubisch primitiven Gitter mit eingezeichnetem Achsensystem $(\mathbf{a}_c, \mathbf{b}_c, \mathbf{c}_c)$, der Ebene $x + y + z = 0$ und dem Projektionsvektor $\mathbf{r}^\pi = [1\ 1\ 1]$ (A). Dasselbe Gitter wie in (A) mit eingebettetem zweidimensional hexagonalem Achsensystem $(\mathbf{a}_1^\sigma, \mathbf{a}_2^\sigma, \mathbf{a}_3^\sigma)$. Dessen Gitterpunkte liegen in der Ebene $x + y + z = 0$ und ergeben sich aus einem *Schnitt* (*section*, Symbol σ) des kubischen Gitters (B). Dasselbe Gitter wie in (A) mit eingezeichnetem zweidimensional hexagonalem Achsensystem $(\mathbf{a}_1^\pi, \mathbf{a}_2^\pi, \mathbf{a}_3^\pi)$. Dessen Gitterpunkte liegen ebenfalls in der Ebene $x + y + z = 0$, ergeben sich nun aber aus einer *Projektion* (*projection*, Symbol π) ausgewählter kubischer Gitterpunkte. Im Vergleich zu dem durch Schnitt erzeugten Gitter ist das durch Projektion erzeugte um den Faktor $\sqrt{3}$ kleiner skaliert und um -30° gegen ersteres gedreht (C).

Hierzu sei $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ eine Basis des zweidimensionalen hexagonalen Gitters. Abb. 5 läßt sich entnehmen, daß die Basis des zweidimensionalen hexagonalen Gitters aus der Basis des dreidimensionalen kubischen Gitters ergibt:

$$(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = (\mathbf{a}_c, \mathbf{b}_c, \mathbf{c}_c) \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} \\ 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}}_P. \quad (2.0.10)$$

Die Matrix \mathbf{P} ist keine quadratische Matrix, somit existiert keine Inverse, welche die Rücktransformation vermitteln könnte. Die Hinzunahme der dritten hexagonalen Achse \mathbf{a}_3 liefert zwar eine quadratische Matrix \mathbf{S}

$$(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) = (\mathbf{a}_c, \mathbf{b}_c, \mathbf{c}_c) \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\mathbf{S}}, \quad (2.0.11)$$

welche auch die zugrundeliegende Symmetrie des hexagonalen Gitters deutlicher hervortreten lässt, das Problem aber naturgemäß nicht lösen kann, da \mathbf{a}_3 über $\mathbf{a}_3 = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$ linear abhängig ist und insofern keine zusätzliche Information liefert.¹⁶ Eine interessante Alternative stellt die sogenannte Pseudoinverse¹⁷ \mathbf{P}^+ dar, die eine Verallgemeinerung der Inversen auf singuläre und nichtquadratische Matrizen ist.¹⁹⁶¹ Auf diese Weise erhält man zwar zunächst ebenfalls keine zur Gl. 2.0.10 entsprechende Rücktransformation, aber als Ergebnis die auf die zweidimensionale hexagonale Ebene *projizierten* kubischen Gitterparameter $(\mathbf{a}_c^\pi, \mathbf{b}_c^\pi, \mathbf{c}_c^\pi)$:

$$(\mathbf{a}_c, \mathbf{b}_c, \mathbf{c}_c) \neq (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) \underbrace{\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{2} \\ \bar{1} & 2 & \bar{1} \end{pmatrix}}_{\mathbf{P}^+} = (\mathbf{a}_c^\pi, \mathbf{b}_c^\pi, \mathbf{c}_c^\pi) \quad (2.0.12)$$

Zudem verdeutlicht Gl. 2.0.12 die dem Problem eigentlich zugrundeliegende Ursache, insofern es sich nämlich bei der Matrix \mathbf{P} der Form nach um eine *Projektionsmatrix* handelt. Bei jeder Projektion geht aber prinzipiell ein Teil der zu einer vollständigen Rekonstruktion des Urbildes notwendigen Informationen verloren. Eine vollständige Rekonstruktion erfordert Kenntnisse des Hyperraumes, aus dem projiziert wird. Im konkreten Fall entspricht der Hyperraum dem dreidimensionalen Raum, die Projektion erfolgt, wie sich Abb. 5 entnehmen lässt, in Richtung der kubischen Raumdiagonale $\mathbf{r}^\pi = [1\ 1\ 1]$ auf die dazu senkrechte, *den Ursprung enthaltende* Ebene der Netzebenenchar $(1\ 1\ 1)$. Die projizierten Endpunkte der kubischen Basisvektoren müssen folglich auf der Gittergeraden $[x\ x\ x]$ liegen *und* die Ebenengleichung $x + y + z = 0$ erfüllen. Ausgedrückt in kubischen Koordinaten ergibt sich aus diesen Randbedingungen

$$(\mathbf{a}_c^\pi, \mathbf{b}_c^\pi, \mathbf{c}_c^\pi) = (\mathbf{a}_c, \mathbf{b}_c, \mathbf{c}_c) \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & \bar{1} & \bar{1} \\ \bar{1} & 2 & \bar{1} \\ \bar{1} & \bar{1} & 2 \end{pmatrix} \quad (2.0.13)$$

Unter Berücksichtigung des Projektionsvektors \mathbf{r}^π konstruiert man mit

$$(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}^\pi) = (\mathbf{a}_c, \mathbf{b}_c, \mathbf{c}_c) \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\mathbf{Z}} \quad (2.0.14)$$

¹⁶die Matrix \mathbf{S} lässt sich folglich auch nicht in herkömmlicher Weise invertieren, denn $|\mathbf{S}| = 0$ und \mathbf{S} ist somit singulär.

¹⁷auch als *Moore–Penrose* Pseudoinverse bekannt.

eine Transformation, für deren Transformationsmatrix \mathbf{Z} die Inverse \mathbf{Z}^{-1} existiert, und mit

$$(\mathbf{a}_c, \mathbf{b}_c, \mathbf{c}_c) = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}^\pi) \underbrace{\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{2} \\ \bar{1} & 2 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}}_{\mathbf{Z}^{-1}=\mathbf{Z}^+} \quad (2.0.15)$$

auch die korrekte Rücktransformation ergibt. Für die Koordinaten gilt entsprechend

$$(x_h, y_h, r)^\dagger = \mathbf{Z}^{-1} (x_c, y_c, z_c)^\dagger, \text{ und} \quad (2.0.16)$$

$$(x_c, y_c, z_c)^\dagger = \mathbf{Z} (x_h, y_h, r)^\dagger. \quad (2.0.17)$$

Ausgehend von einem dreidimensionalen kubischen Gitter (Gitterparameter a_c) lassen sich also zwei verschiedene zweidimensionale hexagonale Gitter konstruieren, einmal durch eine Projektion (Gitterparameter a_h^π), einmal durch einen Schnitt (Gitterparameter a_h^σ) des dreidimensionalen Gitters, wobei folgende metrischen Zusammenhänge gelten:

$$\begin{array}{c|ccc} \downarrow = f(\rightarrow) & a_c & a_h^\sigma & a_h^\pi \\ \hline a_c & 1 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \sqrt{\frac{3}{2}} \\ a_h^\sigma & \sqrt{2} & 1 & \sqrt{3} \\ a_h^\pi & \sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 1 \end{array} \quad (2.0.18)$$

Identifiziert man die Projektionsrichtung als einen eindimensionalen orthogonalen Raum (auch als Codimension bezeichnet) und die orthogonalen Abstände zum nächsten Gitterpunkt als Koordinatenwert in dieser zusätzlichen Dimension, dann lassen sich auf diese Weise zweidimensionale hexagonale Domänenstrukturen beschreiben.^[97]

In einer analogen Vorgehensweise läßt sich ein dreidimensionales hexagonales Gitter, solange es ein spezielles Achsenverhältnis c/a erfüllt, auf ein vierdimensionales hyperkubisches Gitter zurückführen (*Franks kubisch hexagonales Gitter*, [98]). Allgemein kann die *Moore–Penrose* Pseudoinverse dazu verwendet werden, höherdimensionale Einbettungen zu niedrigerdimensionalen aperiodischen Strukturen zu finden.^[99]

Wie Konzepte der höherdimensionalen Kristallographie und insbesondere Projektionsmethoden genutzt werden können, um die Strukturaufklärung und das Verständnis der Kristallstrukturen intermetallischer Phasen zu befördern, zeigen beispielhaft neuere Arbeiten von *Lee*.^[100] Die Bezugnahme auf Räume höherer Dimension, aus denen eine dreidimensionale Struktur durch Projektion oder Schnitt erhältlich ist, läßt sich auch als eine Form der Pseudosymmetrie interpretieren,^[101] insofern als die höherdimensionale Beschreibung in der Regel die höhersymmetrische ist.

Höherdimensionale Kristallographie am Beispiel des IrZn_3 Die Kristallstruktur des IrZn_3 in der Beschreibung als kommensurable Überstruktur mit hexagonaler $(\sqrt{7} a_\omega \times \sqrt{7} a_\omega \times 3 c_\omega)$ -Metrik erweist sich, wie die zugrundeliegende Basisstruktur der hexagonalen ω -Phase, als metrisch pseudokubisch. Zwischen den dreidimensionalen Raumgruppen des hexagonalen Kristallsystems und solchen des kubischen bestehen keine direkten Gruppe-Untergruppe Beziehungen. Allenfalls existieren gemeinsame trigonale Untergruppen. Betrachtet man die dreidimensionalen Raumgruppen

jedoch als subperiodische Gruppen z. B. des vierdimensionalen Raumes, dann stellt sich die Frage nach einer gemeinsamen höherdimensionalen Obergruppe. Restriktionen an die Metrik einer Kristallstruktur stellen zwar noch keine hinreichende, sondern nur eine notwendige Bedingung für die Bestimmung der möglichen gemeinsamen Obergruppe aus der Menge höherdimensionaler Raumgruppen dar, erlauben aber zumindest eine erhebliche Reduktion der in Betracht zu ziehenden Kristallsysteme.

Diese Vorgehensweise soll zunächst an einem niedrigerdimensionalen Beispiel verdeutlicht werden. Gegeben sei ein dreidimensionales hexagonales Gitter mit dem metrischen Tensor

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} a & -\frac{a}{2} & 0 \\ -\frac{a}{2} & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (2.0.19)$$

Wie bereits an anderer Stelle gezeigt (Abschnitt 19.4.3) läßt sich das dreidimensionale hexagonale Gitter allgemein als aus einem zweidimensionalen, hexagonalen und einem eindimensionalen Gitter zusammengesetzt denken: $A_2 \times \mathbb{Z}$. Der dreidimensionale Raum des Gitters zerfällt in zwei symmetrisch ungleichwertige, orthogonale Unterräume niedriger Dimension, die Darstellungsmatrizen der entsprechenden Raumgruppen sind $(2 + 1)$ -reduzibel. Durch Projektion des dreidimensionalen hexagonalen Gitters parallel zur Richtung des linearen Unterraumes erhält man ein zweidimensionales hexagonales Gitter, und zwar in diesem Fall unabhängig vom vorliegenden c/a -Verhältnis. Die entsprechende Projektion senkrecht zur Richtung des linearen Unterraumes und entlang einer der hexagonalen Achsenrichtungen führt im allgemeinen Fall zu einem zweidimensionalen orthorhombischen Untergitter, im speziellen, isometrischen Fall ($a = c$) resultiert ein zweidimensionales Untergitter mit quadratischer Symmetrie.

$$\text{2D hexagonal} \left(\begin{array}{cc|c} a & -\frac{a}{2} & 0 \\ -\frac{a}{2} & a & 0 \\ \hline 0 & 0 & a \end{array} \right) \xleftarrow{\pi} \begin{pmatrix} a & -\frac{a}{2} & 0 \\ -\frac{a}{2} & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \xrightarrow{\pi'} \left(\begin{array}{cc|c} a & -\frac{a}{2} & 0 \\ -\frac{a}{2} & a & 0 \\ \hline 0 & 0 & a \end{array} \right) \text{2D quadratisch} \quad (2.0.20)$$

Ein anderes Beispiel ist der metrische Tensor \mathbf{g} der vierdimensionalen Raumgruppen aus der diisohehexagonalen Kristallfamilie

$$\mathbf{g} = \left(\begin{array}{cc|cc} a & -\frac{a}{2} & 0 & 0 \\ -\frac{a}{2} & a & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & a & -\frac{a}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{a}{2} & a \end{array} \right), \quad (2.0.21)$$

der ein vierdimensionales Gitter beschreibt, das sich in zwei orthogonale, hexagonale Untergitter zerlegen läßt: $A_2 \times A_2$. Die Darstellung in Form einer symmetrischen 4×4 Matrix ist $(2 + 2)$ -reduzibel. Gleiches gilt für den metrischen Tensor der hexagonal quadratischen Kristallfamilie:

$$\mathbf{g} = \left(\begin{array}{cc|cc} a & -\frac{a}{2} & 0 & 0 \\ -\frac{a}{2} & a & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b \end{array} \right). \quad (2.0.22)$$

Hier findet sich eine Zerlegung in ein zweidimensionales hexagonales und quadratisches Gitter: $A_2 \times \mathbb{Z}^2$. Für den speziellen Fall $a = b$ lassen sich durch geeignete Projektionen ein dreidimensionaler Unterraum mit kubischer Metrik, sowie ein dreidimensionaler Unterraum mit isometrisch hexagonaler Metrik identifizieren:

$$\left(\begin{array}{c|ccc} a & -\frac{a}{2} & 0 & 0 \\ -\frac{a}{2} & a & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{c|ccc} a & -\frac{a}{2} & 0 & 0 \\ -\frac{a}{2} & a & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & a & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & a \end{array} \right) \quad (2.0.23)$$

Allgemeine Bedeutung des Superraumkonzeptes Als ein Nachteil einer höherdimensionalen, den Superraumformalismus verwendenden Strukturbeschreibung ergibt sich zunächst ein (scheinbarer) Verlust der Anschaulichkeit und eine unnötig wirkende Komplizierung in der formalen Darstellung, z. B. durch den erforderlichen Rückgriff auf höherdimensionale Symmetriegruppen. Bei näherer Betrachtung besteht aber darin auch der Vorteil dieser Beschreibungsweise. Die beim Wechsel zur höherdimensionalen Raumgruppe neu hinzukommenden Symmetrieelemente und die eingeführten Modulationsfunktionen gestatten eine enorme Reduktion in der Anzahl der zu einer vollständigen Strukturbeschreibung notwendigen strukturellen Parameter. Vormals scheinbar unabhängige, aber in Strukturverfeinerungen oft als zueinander korreliert auffallende, Atomlagen werden im Superraummodell symmetrisch äquivalent. Dadurch umfasst die Superraumgruppe auch solche Symmetrien, zu denen es in der herkömmlichen dreidimensionalen Beschreibung keine entsprechende Raumgruppe gibt, die aber als Pseudosymmetrien nicht zu vernachlässigende Auswirkungen, z. B. hinsichtlich der Strukturlösung, haben können. Neben der effizienten Strukturbeschreibung bietet die richtig bestimmte Superraumgruppe die Möglichkeit, mehrere Kristallstrukturen innerhalb einer gemeinsamen Strukturfamilie zu beschreiben. Die dreidimensionalen Raumgruppen der Mitglieder einer Strukturfamilie sind dabei üblicherweise voneinander verschieden und müssen nicht notwendigerweise in einer dreidimensionalen Gruppe-Untergruppe Beziehung stehen. Zudem kann aus der Kenntnis der Superraumgruppe und für einen bestimmten Satz von Modulationsvektoren die dreidimensionale Metrik und Symmetrie bisher unbekannter Repräsentanten der Strukturfamilie vorhergesagt werden. Ähnlich wie für dreidimensionale Gruppe-Untergruppe Beziehungen sind auch Aussagen zur eventuellen Verzwilligung und dabei auftretenden Gestzmäßigkeiten möglich. Im Idealfall lassen sich z. B. zuvor „statistisch“ fehlgeordnete Strukturen in ein inkommensurabel moduliertes, aber lokal ausgeordnetes Strukturmodell entwickeln, so wie es im Grunde auch die physikalische Realität „unteilbarer“ Atome verlangt. In diesem Fall ist das im dreidimensionalen verwendete statistische Bild strenggenommen falsch, weil es die vorhandene, aber nicht offensichtlich erkennbare Fernordnung als Zufallsphänomen beschreibt (vgl. hierzu die in Abschnitt 3.2 gemachten Anmerkungen zur (algorithmischen) Komplexität einer Zeichenkette).

3 Komplexität in der Chemie Intermetallischer Phasen

Einleitung Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, Einblicke in die Strukturchemie und die Phasenbeziehungen der intermetallischen Phasen des Iridiums mit Zink zu geben. Das Zweistoffsystem Ir-Zn erweist sich hierbei in zweierlei Hinsicht als bemerkenswert komplex: zum einen

durch die schiere, im zweistelligen Bereich anzuesiedelnde Anzahl der vorkommenden Phasen und ihre wechselseitigen Beziehungen untereinander; zum anderen durch die vorgefundene Komplexität der aufgeklärten Kristallstrukturen, deren Elementarzellen mit Ausnahme des IrZn alle deutlich mehr als zwanzig und in der Regel sogar einige hundert Atome umfassen.

Ungeachtet der Eigenheiten, die jede einzelne Phase kennzeichnen, ist es das Phänomen der überall anzutreffenden *strukturellen Komplexität*, das sich als alles verbindendes Element erweist. Es ist daher folgerichtig, daß die strukturelle Komplexität binärer intermetallischer Phasen im allgemeinen Gegenstand dieser Arbeit ist, wie die Frage nach den zugrundeliegenden Ursachen. Dazu ist es einerseits nötig, zunächst die Kristallstrukturen der aufgefundenen Phasen mit ihren wechselseitigen Phasenbeziehungen zu kennen, zum anderen bedarf der Begriff der „strukturellen Komplexität“ selbst einer hinreichend genauen Definition innerhalb dieses Textes.

Im folgenden sollen schlaglichtartig die unterschiedlichen Ausprägungen und Erscheinungsformen von Komplexität erhellt werden. Ergänzend zu dem Charakter nach eher qualitativen Begriffsklärungen (3.1) wird eine Auswahl quantitativer Komplexitätsmaße aus unterschiedlichen Fachgebieten vorgestellt (3.2), um abschließend den Versuch zu unternehmen, die beschriebenen Konzepte auf intermetallische Phasen, ihre Kristallstrukturen und Zustandsdiagramme, zu übertragen (3.4).

3.1 Komplexitätsbegriffe

Zur Möglichkeit einer Definition Zunächst muß festgehalten werden, daß es für den Begriff der *Komplexität* anscheinend unendlich viele *individuell geprägte* – subjektive – Assoziationen, Konnotationen und intuitive Vorstellungen gibt. Demgegenüber steht eine vergleichsweise geringere, aber immer noch große Anzahl *wissenschaftlich begründeter* – objektiver – Definitionen und Konzepte. Diese sind teils qualitativer, teils quantitativer Natur, sowie in unterschiedlichem Maße allgemeingültig oder transferierbar. Ein Zugewinn an Präzision und Trennschärfe, der eine Definition vor einer anderen auszeichnet, schränkt häufig im gleichen Maße ihren Geltungsbereich innerhalb eines Fachgebietes stark ein, infolgedessen eine Verallgemeinerung darin, oder eine Übertragung darüber hinaus, nur limitiert möglich ist.

Kompliziert vs. Komplex Ein Konsens besteht in der damit befassten Literatur, z. B. [102], allerdings darüber, daß der Begriff des *Komplizierten* nicht nur sprachlich, sondern auch in der Sache, von dem des *Komplexen* zu unterscheiden ist. Kompliziert oder „verwickelt“ ist ein System dann, wenn es zwar schwierig zu überschauen, aber doch einer deduktiven Analyse, einer Zerlegung in einzelne, weniger komplizierte, Komponenten zugänglich ist. Nachdem ein Verständnis der Einzelkomponenten erreicht wurde, kann auf dem umgekehrten Wege eine Synthese oder vereinfachende Modellierung erfolgen, die ein Verständnis des Gesamtsystems ermöglicht. Diese Eigenschaft besitzt der überwiegende Teil der klassischen physikalischen Theorien und die zur Auflösung verwandte Methodik ist grundlegend für die exakten Naturwissenschaften.

Andererseits entziehen sich *komplexe* Probleme, wie die Beschreibung der Turbulenz oder die Beschreibung kollektiver Phänomene in kondensierter Materie wie der Supraleitfähigkeit noch heute einer vergleichbar erfolgreichen theoretischen Beschreibung, da rein deduktives Vorgehen

nicht zum Verständnis des Phänomens beiträgt. Dies ergibt sich nur durch eine ganzheitliche, holistische Beschreibung, die entsprechende, im Fokus der Beobachtung stehende Eigenschaft des Systems ist *emergent*, und geht bei jeglichem Reduktionsversuch verloren.^[102]

Ein naturphilosophischer Erklärungsansatz Komplexität entsteht nach *Heylighen* aus der Dualität zwischen den Teilen eines Ganzen, die einerseits wohlunterscheidbar, also zumindest gedanklich separierbar (*distinction*¹⁸), gleichzeitig aber aufs engste miteinander verbunden (*connection*) sind.^[103] Diese Begriffsbestimmung *Heylighens* ist in Abb. 6 skizziert.

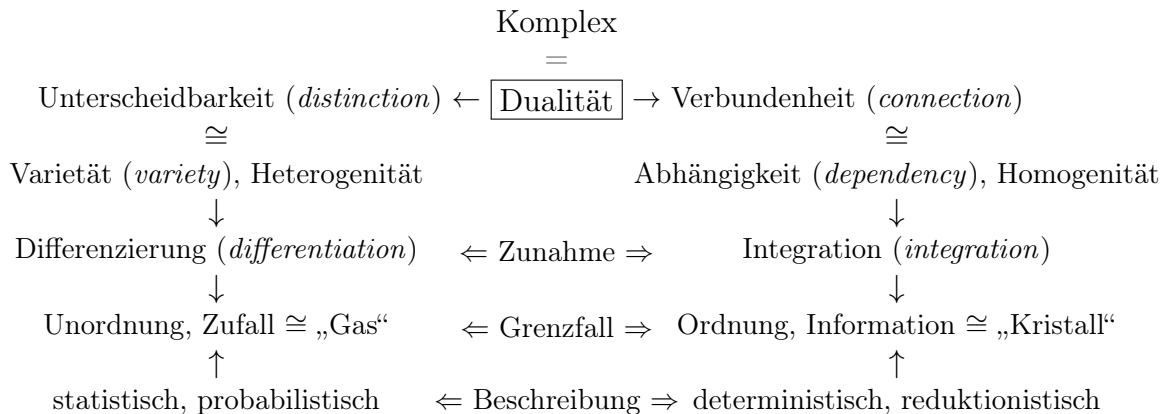


Abb. 6: Zum Komplexitätsbegriff nach *Heylighen* I – Komplexität als Dualität (graphische Interpretation des Autors, Erläuterungen im Text).

Die Komplexität eines Systems steigt also sowohl, wenn sich die Anzahl der Teile erhöht, als auch, wenn sich die Anzahl der Verknüpfungen erhöht. Die Unterscheidbarkeit korrespondiert mit der Vielgestaltigkeit (*variety*) oder Heterogenität des Systems und erfasst die Verschiedenartigkeit der Eigenschaften oder des Verhaltens der Teile des Systems. Demgegenüber steht die Verbundenheit der Teile des Systems, die deren gegenseitige Abhängigkeit bedingt. Zunehmende Komplexität findet ihre mögliche Ausprägung daher einerseits in einer zunehmenden Unterscheidbarkeit, d. h. einer Ausdifferenzierung (*differentiation*) oder in einer zunehmenden Verbundenheit, d. h. einer Stärkung der gegenseitigen Abhängigkeiten (*integration*).

Im Grenzfall erhält man einerseits eine größtmögliche Unordnung, andererseits eine größtmögliche Ordnung, was *Heylighen* am Bild der unterschiedlichen Aggregatzustände der Materie, am Zustand eines Gases gegenüber dem eines kristallinen Festkörpers, erläutert (vgl. hierzu aber [104] in dem naturwissenschaftlich dargelegt wird, inwiefern ein Gas über eine größere Symmetrie verfügt, als ein Festkörper).

Der dualistischen Sichtweise des Phänomens „Komplexität“ entsprechen diametrale Methoden zur Beschreibung und Analyse desselben. Während in einem Grenzfall statistische Methoden eingesetzt werden (müssen), um mittlere Kenngrößen eines Ensembles von Teilchen bestimmen und Wahrscheinlichkeitsaussagen zu deren makroskopischem Verhalten treffen zu können, lassen sich im anderen Grenzfall rein deterministische Aussagen ableiten.

Neben der Auffassung von der Dualität als kennzeichnende Eigenschaft komplexer Systeme beschreibt *Heylighen* die aus seiner Sicht zu unterscheidenden Wesensarten oder Dimensionen der

¹⁸Bei den in Klammern beigefügten englischen Begriffen handelt es sich um die von *Heylighen* in seiner Originalarbeit verwendeten.

Komplexität (Abb. 7). Neben einer räumlichen (strukturellen) und zeitlichen (funktionellen) Spielart der Komplexität, werden zusätzliche räumliche und zeitliche Dimensionen benötigt, um die Hierarchie der Komplexität, d. h. ihre Skalierung bezüglich unterschiedlicher Darstellungsebenen, zu kennzeichnen.

$$\text{Komplexität} = f(\text{Anzahl der } \underline{\text{Freiheitsgrade}}) \Leftarrow \text{Art der Freiheitsgrade, } \boxed{\text{Dimensionen}} \Downarrow$$

- strukturell (räumlich)
- funktionell (zeitlich)
- strukturell hierarchisch (räumlich skaliert)
- funktionell hierarchisch (zeitlich skaliert)

} Darstellungsebenen (*level of representation*)

Abb. 7: Zum Komplexitätsbegriff nach *Heylighen II* – Dimensionen der Komplexität.

Damit verweist *Heylighen* auf die Abhängigkeit jedes Komplexitätsbegriffes von der Darstellung des Systems auf dem er basiert. Auf diesen Aspekt von einiger Bedeutung wird an einer späteren Stelle noch eingegangen.

Modellierung struktureller Komplexität Folgt man der dualistischen Sichtweise *Heylighens*, zergliedert sich strukturelle Komplexität als Teil der Gesamtkomplexität eines Systems in zwei Bereiche, die sich nach der

- (i) Art und Anzahl von unterscheidbaren Elementen (*distinction*), sowie der
- (ii) Art und Anzahl der Verknüpfungen zwischen diesen Elementen (*connection*)

unterscheiden lassen. In einer abstrakten Formulierung entspricht dieser Auffassung das mathematische Objekt eines Graphen G . Ein solcher wird durch die Menge seiner Punkte (Vertizes, Knoten)

$$V = \{v_1, v_2, \dots, v_i\} \tag{3.1.1}$$

und die Menge der sie verbindenden Linien (Kanten)

$$E = \{e_1, e_2, \dots, e_j\} \tag{3.1.2}$$

definiert:

$$G = (V, E). \tag{3.1.3}$$

Dieses grundlegende Konzept ist graphentheoretisch erweiterbar, so daß auch die möglichen Unterschiede in der Art der Knoten und der Art ihrer Verknüpfung durch Kanten berücksichtigt werden können (z. B. durch Dekoration (Färbung) der Knoten, durch Einführung gerichteter Kanten, etc.).¹⁹

¹⁹Eine auf diese oder ähnliche Weise erzeugte abstrakte Darstellung eines Objektes kann zur Modellierung und Analyse einer Vielzahl komplexer Phänomene der realen Welt verwendet werden. Als repräsentative Beispiele können das weltumspannende Netz der Flugverbindungen, das Internet, die milliardenfach synaptisch verknüpften Nervenzellen eines Gehirns oder die Gesamtheit aller Stoffwechselfade (Metabolom) eines Organismus dienen, aber auch dreidimensional ausgedehnte Kristallstrukturen lassen sich als Netzwerk verstehen – aufgebaut aus chemisch aneinander gebundenen Atomen.

3.2 Komplexitätsmaße

Der Übergang von beschreibenden Komplexitätsbegriffen – die Qualitäten erfassend – zu Komplexitätsmaßen – die Quantitäten erfassend – ist durch die graphentheoretische Formulierung bereits angedeutet worden. Versuche zur quantitativen Erfassung von Komplexität sind zahlreich, die nachfolgende Übersicht muß daher beinahe zwangsläufig von zutiefst subjektiver Natur sein und kann zudem nur einige wenige Kerngedanken wiedergeben. Für eine ausführliche Diskussion sei deshalb ausdrücklich auf die jeweils angegebene Literatur verwiesen.

Entropie als Komplexitätsmaß? In der naturphilosophischen Auseinandersetzung *Heylighens* mit dem Begriff der Komplexität wird diese auch in einen Zusammenhang mit der Geordnetheit eines Systems gebracht. Der gasförmige Aggregatzustand kennzeichnet in idealtypischer Weise den Zustand des Chaos, der größtmöglichen Unordnung. Demgegenüber wird der im festen Zustand ausgebildete Idealkristall als *das* Paradebeispiel für einen maximal geordneten Zustand genannt. Ein solcher Idealkristall besitzt am absoluten Nullpunkt der thermodynamischen Temperaturskala definitionsgemäß eine Entropie S von Null. Mit dem Übergang in den flüssigen und anschließend in den gasförmigen Aggregatzustand erhöht sich die Entropie stetig, weshalb die Entropie landläufig als „Maß der Unordnung“ eines Systems aufgefasst wird (z. B. [105], S. 103–109). Dieses so einfache wie beliebte Bild ist jedoch falsch, wie *Lambert* ausführlich begründet.^[106] Daß die Entropie unabhängig davon kein geeignetes Komplexitätsmaß darstellt, ergibt sich schon daraus, daß dem gasförmigen Aggregatzustand zwar eine hohe Entropie, aber (fast intuitiv begründbar) keine hohe Komplexität zuzuordnen ist, insofern als es einfache statistische Theorien zur Beschreibung dieses Zustandes gibt (siehe z. B. [107]). Ein geeignetes Komplexitätsmaß sollte diesen Umstand aber berücksichtigen und die maximale Komplexität dem Zwischenzustand zwischen absoluter Ordnung und absoluter Unordnung zuweisen.^[108] Insofern der in der statistischen Thermodynamik durch *Boltzmann* eingeführte Entropiebegriff auf direktem mathematischen Weg mit dem von *Shannon* eingeführten Informationsbegriff^[109,110] verknüpft werden kann (z. B. [107], Abschnitt 30.3.4 Information als thermodynamische Größe), existieren allerdings doch (zusammengesetzte) Komplexitätsmaße auf der Grundlage der „Entropie“ (in gewissem Sinne wird die Beschreibung der Komplexität an dieser Stelle selbst komplex).^[111] Für eine umfassende Übersicht siehe [112]

Algorithmische Komplexität Was damit gemeint ist, soll anhand der folgenden sieben binären Zahlenfolgen

$$S_1 = 111\ 111 \quad (3.2.1)$$

$$S_2 = 001\ 001 \quad (3.2.2)$$

$$S_3 = 001\ 001\ 000\ 011\ 111\ 101\ 101\ 010\ 100\ 010\ 001\ 000\ 010\ 110\ 100\ 011\ 000\ 010\ 001\ 101 \quad (3.2.3)$$

$$S_4 = 011\ 011\ 010\ 110\ 110\ 101\ 101\ 011\ 011\ 010\ 110\ 110\ 101\ 101\ 011\ 011\ 010\ 110\ 101\ 101 \quad (3.2.4)$$

$$S_5 = 011\ 010\ 011\ 001\ 011\ 010\ 010\ 110\ 011\ 010\ 011\ 001\ 011\ 001\ 101\ 001\ 011\ 010\ 011\ 001 \quad (3.2.5)$$

$$S_6 = 011\ 001\ 101\ 100\ 110\ 010\ 011\ 001\ 101\ 100\ 110\ 010\ 011\ 001\ 101\ 100\ 110\ 010\ 011\ 001 \quad (3.2.6)$$

$$S_7 = 100\ 100\ 000\ 101\ 011\ 001\ 001\ 100\ 000\ 000\ 011\ 010\ 101\ 111\ 000\ 011\ 100\ 011\ 000\ 000 \quad (3.2.7)$$

illustriert werden, die jeweils aus sechzig Ziffern bestehen. Welche Komplexität besitzen die einzelnen Zahlenfolgen? Als Maß hierfür eignet sich die sogenannte algorithmische oder *Kolmogorov*-Komplexität. Diese beurteilt die Komplexität einer Zeichenkette nach der minimalen Länge des Algorithmusses, der zu ihrer Darstellung notwendig ist. So kann jede endliche Zeichenkette einfach im Ganzen wiedergegeben werden, z. B. durch eine programmspezifische Druckanweisung. In diesem Fall wäre die Komplexität der aufgeführten Zahlenfolgen nur von deren Länge und einer programmspezifischen Konstante abhängig und für die als Beispiel ausgewählten sieben sechzigstelligen Zahlenfolgen gleich groß. Zumindest für die ersten Zahlenfolgen existiert aber offensichtlich eine kürzere und damit weniger komplexe Form der Darstellung. Die Folge S_1 stellt nämlich nur eine sechzigfache Wiederholung ein und desselben Zeichens – „1“ – dar. Die Folge S_2 besteht in ähnlicher Weise aus der zwanzigfachen Wiederholung der Ziffernfolge „001“ (wobei es sich hierbei um die ersten sechzig Nachkommastellen in der Binärdarstellung von $1/7$ handelt). Dagegen ist ein Urteil darüber, ob es für die Zahlenfolgen S_3 bis S_7 eine wesentlich kompaktere Darstellung gibt, weniger leicht zu treffen. Bei der Zahlenfolge S_3 handelt es sich um die ersten 60 Nachkommastellen der Binärdarstellung von π . Die Zahlenfolgen S_4 und S_5 repräsentieren die *Fibonacci*-, sowie die *Prouhet–Thue–Morse*-Sequenz,^[113] die Beispiele für ein-dimensionale quasiperiodische Ordnung darstellen und einfache Bildungsgesetze besitzen.²⁰ Die durch S_6 beschriebene Zahlenfolge besitzt mit Gl. (3.2.8) ein vergleichsweise ebenso einfaches Bildungsgesetz, das auf dem Prinzip des *multiplikativen Kongruenzgenerators* beruht (siehe hierzu Abschnitt 19.4.4) und dazu geeignet ist, eine Folge von Pseudozufallszahlen zu erzeugen.

$$S_i = s_1 s_2 s_3 \cdots s_n \cdots \rightarrow s_n(S_6) = \begin{cases} 0 & \text{falls } \frac{17n \pmod{61}}{61} < \frac{1}{2} \\ 1 & \text{sonst.} \end{cases} \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.2.8)$$

Somit ist der notwendige Aufwand zur Wiedergabe der Zahlenfolgen S_3 bis S_6 in allen Fällen geringer, als es der Augenschein vermuten läßt. Eine kompakte Darstellung setzt allerdings die Kenntnis des Bildungsgesetzes voraus. Im Fall der Folge S_7 besteht das Bildungsgesetz aus der Protokollierung der Ergebnisse von sechzig aufeinanderfolgenden Würfeln einer Münze, d. h. S_7 ist das Resultat eines echt zufälligen Prozesses und daher existiert für sie keine komprimierte Darstellung. Wäre das Bildungsgesetz der Folge S_6 aber nicht bekannt, ließe sich der Zufallscharakter dieser Folge mit statistischen Methoden kaum von dem der echt zufälligen Folge S_7 unterscheiden. Somit läßt sich die Zufälligkeit einer Zahlenfolge nie streng nachweisen („scheinbarer Zufall ist von echtem Zufall nicht zu unterscheiden“), umgekehrt ist es ebensowenig möglich, mit Sicherheit zu behaupten, die kompakteste Möglichkeit zur Darstellung einer Zahlenfolge, d. h. die Darstellung mit der geringsten algorithmischen Komplexität gefunden zu haben, weil nämlich möglicherweise ein kompakt zu notierendes, aber unbekanntes Bildungsgesetz existiert.

Komplexitätsmaße der chemischen Graphentheorie Die strukturelle Komplexität chemischer Entitäten, beispielsweise unterschiedlicher Moleküle, kann in einfacher Näherung durch eine Kombination dreier, aus der Strukturformel, dem molekularen Graph, zu bestimmenden Komplexitätsmaße m_i ermittelt werden. Bei diesen handelt es sich um

²⁰Als Spezialfälle eines *Lindenmayer*-Systems mit den Variablen „0“ und „1“, dem Startwert „0“ und einem Paar rekursiver Ersetzungsregeln „0 \rightarrow 1“ und „1 \rightarrow 01“ für die *Fibonacci*-Folge, sowie „0 \rightarrow 01“ und „1 \rightarrow 10“ für die *Prouhet–Thue–Morse*-Sequenz. Ähnlich wie die *Fibonacci*-Folge kann auch die *Thue–Morse*-Sequenz mit „Atomen“ dekoriert und hinsichtlich ihrer „Beugungseigenschaften“ untersucht werden.^[114, 115]

- (i) die Anzahl unterscheidbarer Komponenten m_C (Atomsorten),
- (ii) ein Maß für ihre gegenseitige Verknüpfung m_V (Bindungstopologie),
- (iii) sowie die Gesamtgröße des Systems m_N (Anzahl der Atome).

Davon sind (i) und (iii) sehr einfach anhand der Summenformel zu bestimmen. Für (ii) empfiehlt sich die Anwendung topologischer Indices,^[116] die Beschreibung des Verknüpfungsmusters durch Adjazenzmatrizen^[117] oder abgewandelten Formen derselben, den Konnektivitätsmatrizen, und deren charakteristischen Polynomen,^[118–120] oder anderer graphentheoretischer Invarianten,^[121, 122] sowie Linearkombinationen daraus.

So entwickelt *Bertz* auf Grundlage einer informationstheoretischen Formel von *Shannon*,^[109] die von *Rashevsky* zuvor in abgewandelter Form dazu benutzt wurde, den „Informationsgehalt“ eines Graphen zu berechnen, einen entsprechenden Zusammenhang,

$$C(n) = 2n \log_2 n - \sum_i n_i \log_2 n_i, \quad (3.2.9)$$

für molekulare Graphen.^[122] Die Parameter n und n_i stehen darin für eine, zunächst nicht weiter festgelegte, auf die Gesamtheit des Graphen und eine Teilmenge daraus bezogene, graphentheoretische Invariante (für die Einzelheiten sei auf [121, 122] verwiesen). Angewendet auf die molekularen Graphen von Tetraedran C_4H_4 , Cyclohexan C_6H_{12} und Cyclobutan C_4H_8 erhält *Bertz* die Komplexitäten

$$C_{\text{Tetraedran}} = 43,02 > C_{\text{Cyclohexan}} = 15,51 > C_{\text{Cyclobutan}} = 8,00 \quad (3.2.10)$$

in der intuitiv richtigen Reihenfolge. Durch Verwendung von gerichteten Graphen lässt sich auf diese Weise auch stereochemische Information, z.B. Chiralität, kodieren.^[122] Von *Bertz* stammen ebenfalls Verfahren zur Bestimmung der Komplexität einer chemischen Reaktion.^[123–126]

Die Komplexität eines Moleküls ergibt sich dann durch die Kombination der n einzelnen Komplexitätsmaße zu einem n -Tupel von Zahlen und der Darstellung in einem n -dimensionalen Raum (in Abb. 8 schematisch dargestellt).

In dem in Abb. 8 dargestellten Fall werden einem Molekül M die Zahlentripel (m_C, m_V, m_N) zugewiesen. Die Komplexität $K(M)$ des Moleküls sei dann nach

$$K(M) = \sqrt{m_C^2 + m_V^2 + m_N^2} \quad (3.2.11)$$

durch die Länge des Ortsvektors des dadurch beschriebenen Punktes gegeben. Für die bereits erwähnten Beispiele erhält man auf diese Weise

$$\text{Tetraedran } (2; 43,02; 8) \Rightarrow K(\text{Tetraedran}) = 43,8 \quad (3.2.12)$$

$$\text{Cyclohexan } (2; 15,51; 18) \Rightarrow K(\text{Cyclohexan}) = 23,8 \quad (3.2.13)$$

$$\text{Cyclobutan } (2; 8,00; 12) \Rightarrow K(\text{Cyclobutan}) = 14,6 \quad (3.2.14)$$

leicht veränderte Gesamtkomplexitäten. Das geschilderte Verfahren ist nur eines (ein anschauliches) unter Vielen, und vermutlich kaum das Beste. Wie bei vielen anderen Definitionen von

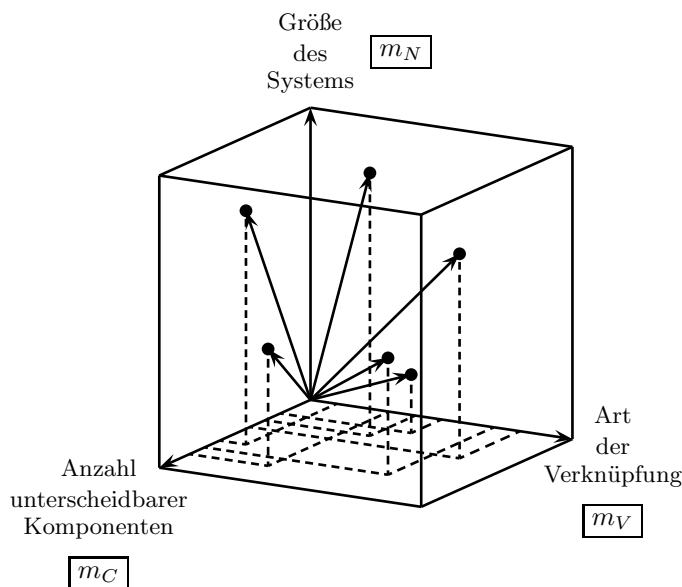


Abb. 8: Quantitative Erfassung chemisch-struktureller Komplexität durch die mehrdimensionale Darstellung einzelner Komplexitätsmaße m_i . Im abgebildeten Fall sind die Komplexitätsmaße durch die Anzahl der unterscheidbaren Komponenten m_C , die Art ihrer gegenseitigen Verknüpfung m_V und die Gesamtgröße des Systems m_N gegeben; die Gesamtkomplexität eines Moleküls, $K(M)$, sei durch die Länge des Ortsvektors des Punktes mit dem Koordinatentripel (m_C, m_V, m_N) definiert.

Komplexität ist zu vermuten, daß auch in diesem Fall jeglicher chemischer Intuition entgegenlaufende Resultate erzeugt werden können, die das Vertrauen in die Allgemeingültigkeit des Verfahrens erschüttern.

Als Beispiel für ein Molekül, das eine hohe strukturelle Komplexität aufweist, sei das Palytoxin abgebildet (Abb. 9). Im Hinblick auf die synthetische Komplexität ist vor allem das Muster der Hydroxylgruppen interessant.

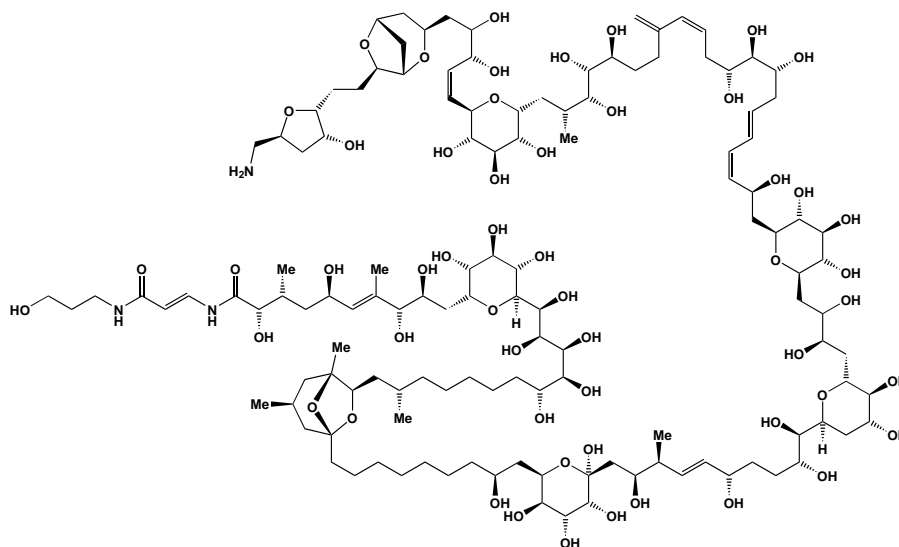


Abb. 9: Molekülstruktur des Palytoxins. Isoliert aus Weichkorallen der Gattung *Palythoa* gelang 1981 die Aufklärung der Konstitution und 1994 die Totalsynthese des abgebildeten Enantiomers. Palytoxin wird zu den strukturell komplexen Naturstoffen gezählt und ist daneben eine der für den Menschen giftigsten, nicht-peptidischen Substanzen, die man bislang kennt.^[127]

Als zweites Beispiel dafür, was ein chemisches Komplexitätsmaß leisten muß, sind die Strukturen der konstitutionsisomeren Moleküle Adamantan und Twistan abgebildet (Abb. 10).



Abb. 10: Molekülstrukturen der konstitutionsisomeren Alkane Adamantan (Tricyclo[3.3.1.^{13,7}]decan, links) und Twistan (Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan, rechts).

Beiden Kohlenwasserstoffen ist neben der Summenformel $C_{10}H_{16}$ auch die Anzahl sekundärer und tertiärer Kohlenstoffatome gemein; der wesentliche Unterschied ist topologischer Natur und im Falle des Twistan-Moleküls Ursache einer speziellen Form der Chiralität (topologische Chiralität). Die für die höheren Homologen rapide anwachsende Anzahl an Konstitutionsisomeren mag einen schwachen Eindruck von den strukturellen Variationsmöglichkeiten vermitteln, die dieser so einfach scheinenden Stoffklasse der Organischen Chemie zu eigen ist (Komplexität durch Verknüpfung).

Knotentheoretische Invarianten Ein Problem, das beharrlich immer dann auftritt, wenn es darum geht, strukturelle Komplexität, gleich welcher Art, zu quantifizieren, ist das der eindeutigen Klassifikation einer Struktur durch die Bestimmung der Parameter, die vor allen anderen zur Komplexität dieser Struktur beitragen.

In anderen Worten: Ein vorgegebenes Objekt soll anhand seiner intrinsischen Eigenschaften (Invarianten) bezüglich eines vorgegebenen Merkmals, z. B. hinsichtlich seiner Komplexität, eindeutig klassifiziert werden, und zwar unabhängig von der gewählten Art der Darstellung.

Ein ähnliches Problem stellte sich bereits bei der Bestimmung der (algorithmischen) Komplexität von Zahlenfolgen, bloß daß dort kein Verfahren existiert die „wahre“ Komplexität einer scheinbar zufälligen Zahlenfolge herauszufinden. Auf dem Gebiet der mathematischen Knotentheorie existiert ein solches Klassifizierungsproblem.^[128] An einem dieser Theorie entnommenem Beispiel mag sich der Leser selbst einmal versuchen (Abb. 11).

Die Lösung des Problems geben knotentheoretische (topologische) Invarianten, die einen Knoten unabhängig von seiner Darstellung eindeutig charakterisieren und daher zur Klassifizierung herangezogen werden können. Auch hier gilt: die Gleichheit der topologischen Invarianten beweist noch nicht die Gleichheit der Objekte (hier: der Knoten), verschiedene topologische Invarianten jedoch kennzeichnen immer auch verschiedene Objekte (vgl. Tab. 4).

Die Knotentheorie scheint zunächst völlig frei zu sein von einer möglichen Anwendbarkeit in chemischen Zusammenhängen. Gegenbeispiele liefern die unter der Einwirkung von Topoisomerasen verknotteten zirkulären DNA-Moleküle biologischen Ursprungs ([129], ab S. 834) und die gezielt synthetisierten Knotenmoleküle (Knotane) des organischen Chemikers.^[130] Klee et al. diskutieren vergleichbar motivierte topologische Invarianten, die sich zur Klassifikation von Kristallstrukturen eignen.^[131]

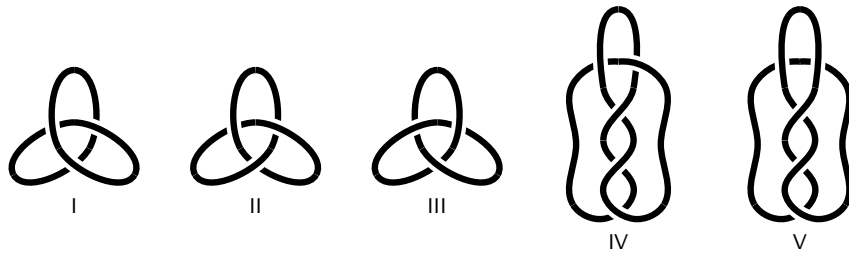


Abb. 11: Diagrammatische Darstellung einiger mathematischer Knoten (I bis V). Lässt sich aus den Abbildungen genügend Information entnehmen, um einen Ansatz zur Klassifikation dieser Menge von Knoten entwickeln? Welche offensichtliche oder versteckte strukturimmanente Eigenschaft könnte hierzu geeignet sein? Kann man die Knoten nach ihrer Komplexität hierarchisch ordnen, oder sind Unterschiede etwa nur durch die graphische Darstellung vorgetäuscht und die Knoten alle gleich? Gibt es Transformationen, die scheinbar unterschiedliche Knoten ineinander überführen?

Tab. 4: Antworten der Knotentheorie auf die in Abb. 11 gestellten Fragen. Zwei der vielen möglichen polynomialen Invarianten sind für jeden Knoten angegeben: das Alexander-Polynom und das sogenannte HOMFLY-Polynom. Entgegen dem durch die Zeichnung vermittelten ersten Eindruck, der die Knoten I bis III von einer anderen Art als IV und V erscheinen lässt, gleichen sich die Alexander-Polynome der Knoten I und V beziehungsweise II bis IV. Ein gleiches Alexander-Polynom ist allerdings kein hinreichendes Kriterium zur eindeutigen Klassifizierung eines Knotens, eine Erweiterung mit verbesserter Trennschärfe ist durch das HOMFLY-Polynom gegeben, welches Knoten III noch von den Knoten II und IV zu unterscheiden gestattet. Für eine graphische Auflösung siehe Abb. 12

Knoten	Polynomiale Invarianten	
	Alexander-Polynom	HOMFLY-Polynom
I	1	1
II	$t^2 - t + 1$	$-2l^2 - l^4 + l^2 m^2$
III	$t^2 - t + 1$	$-2l^{-2} - l^{-4} + l^2 m^2$
IV	$t^2 - t + 1$	$-2l^2 - l^4 + l^2 m^2$
V	1	1

Einfache Wege in die Komplexität Im folgenden sollen stichwortartig einige Beispiele aus unterschiedlichen Bereichen erläutert werden, die zeigen sollen, daß komplexe Wirkungen nicht notwendigerweise komplexe Ursachen besitzen müssen, sondern daß es im Gegenteil einfache Modelle mit wenigen zugrundeliegenden Regeln sind, die komplexe Strukturen erzeugen.²¹

- (i) *Logistische Gleichung* $x_{n+1} = r x_n (1 - x_n)$ – die rekursive Anwendung der Gleichung führt in Abhängigkeit von der Konstanten r zu periodischem bis chaotischem Verhalten,
- (ii) *Zelluläre Automaten* (Stephen Wolfram) z. B. das von Conway erfundene „*Game of Life*“ – ein einfacher Satz von Regeln führt in zeitdiskreten Schritten zu komplexen Mustern,
- (iii) „*Easter is a Quasicrystal*“ (Ian Stewart)^[132] – die Kombination von verschiedenen periodischen Prozessen führt zu einem langperiodischen Prozeß mit quasiperiodischen Charakteristika,

²¹die Angabe erfolgt z. T. ohne Angabe von Referenzen, insofern eine Suche mit dem kursiv gehaltenen Stichwort eine Vielzahl davon liefert.

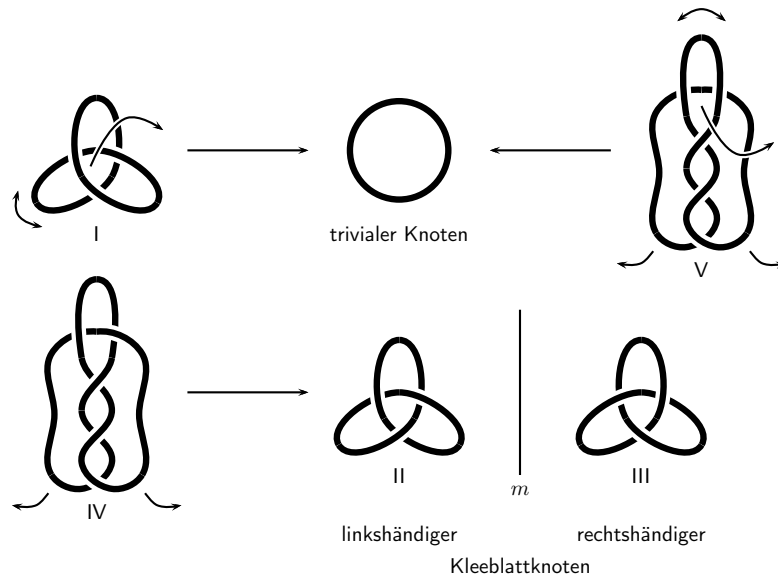


Abb. 12: Graphische Auflösung der Fragen aus Abb. 11. Knoten I und V sind, wie die durch Pfeile angedeuteten topologischen Umformungen zeigen, identisch mit dem trivialen Knoten. Knoten IV und II sind unter entsprechenden Transformationen zueinander gleich. Knoten II ist als *linkshändiger* Kleeblattknoten bekannt und hat ein spiegelsymmetrisches Gegenstück im *rechtshändigen* Kleeblattknoten III. Im Vergleich mit Tab. 4 zeigt sich, daß das Alexander-Polynom keine Unterscheidung der beiden Kleeblattknoten erlaubt, während das HOMFLY-Polynom als umfassendere polynomiale Invariante empfindlich hierfür und für die Klassifikation der Knoten damit besser geeignet ist.

- (iv) *Lindenmayer-Systeme* – einfache Systeme aus Variablen, Konstanten, Startwerten und Ersetzungsregeln erlauben die algorithmische Erzeugung von geometrischen Objekten wie dem *Penrose-Tiling*, der *Koch-Kurve*, dem *Cantor-Staub* oder dem *Sierpinsky-Dreieck*.
- (v) *Pinwheel tiling* – eine einfache Ersetzungsregel führt zu einem Muster, in dem das ursprüngliche Dreieck mit Seitenverhältnissen von $1 : 2 : \sqrt{5}$ in allen möglichen Orientierungen auftritt. Im Beugungsbild spiegelt sich die kontinuierliche kreisförmige Symmetrie wider und erweckt den irrigen Anschein fehlender Ordnung auf makroskopischen Längenskalen ([133], siehe auch [70]).
- (vi) *Zweifrequenzanregungen von Oberflächenwellen* – für ein inkommensurables Frequenzverhältnis lassen sich parameterabhängig oktagonale und dodekagonale quasiperiodische Wellenmuster erzeugen.^[134]

Allen Beispielen ist gemein, daß nur wenige grundlegende Parameter das System vollständig definieren und gleichzeitig hochkomplexes Verhalten ermöglichen.

3.3 Kristallographie als Teil einer verallgemeinerten Strukturwissenschaft

Die vorangestellten Abschnitte verdeutlichen vielleicht die unzähligen Spielarten und Erscheinungsformen struktureller Komplexität. Möglicherweise wird auch der Eindruck erweckt, die klassischen Methoden der Kristallographie seien nur sehr beschränkt dazu imstande, die Fülle an

Phänomenen angemessen zu beschreiben. Dies trifft ohne Zweifel auf die historisch älteren, vor allem deskriptiven Methoden der Kristallographie zu, deren Bedeutung zwar unstrittig ist, deren Potential innerhalb ihres jeweiligen Gültigkeitsbereiches auch noch nicht voll ausgenutzt sein mag, die aber über ihren derzeitigen Anwendungsbereich hinaus wenig Neues zu bieten haben, so daß die Kristallographie für Außenstehende manchmal als „vollkommen-in-sich-abgeschlossene“ Hilfswissenschaft erscheinen mag.

Ein schon historisches Beispiel für die methodische Krise der Kristallographie stellen immer noch die Quasikristalle dar, insofern die grundlegende, naiv anmutende Frage, wo sich die Atome in einer quasikristallinen Struktur befinden, trotz intensiver Forschungen (siehe z. B. [86–88]) bis heute nicht beantwortet werden konnte (zumindest, wenn man die Maßstäbe einer konventionellen Einkristallstrukturanalyse hinsichtlich der Güte der Strukturverfeinerung anlegt).

Ein weiteres, aktuelles Beispiel ergibt sich als Konsequenz dieser Arbeit, die aufzeigt, daß die vorgefundene Raumgruppensymmetrie einer Struktur im Grunde nichts über die zugrundeliegende Strukturchemie aussagt, was sich an (mindestens) zwei Punkten aufzeigen läßt:

- (i) Bereits minimale strukturelle Verzerrungen können den Wechsel in eine grundlegend andere Symmetrie bewirken und verschleiern damit oftmals die strukturellen Gemeinsamkeiten, die jenseits von Metrik und Symmetrie bestehen und zumindest für die Strukturchemie bedeutsamer erscheinen (im Gegensatz zum Verständnis der physikalischen Eigenschaften, die unmittelbar von der jeweiligen Symmetrie beeinflusst werden). Auch die Anwendung von Gruppe-Untergruppe Beziehungen auf derlei Probleme gibt keine vollends befriedigende Lösung. Als Beispiel hierfür mag die Struktur des IrZn_9 gelten, die klare strukturelle Beziehungen zur γ -Messing bzw. ω -Phase aufweist, bezüglich Metrik und Symmetrie jedoch in keine strenggültige Beziehung zu diesen Phasen gesetzt werden kann (Abschnitt 14.3).
- (ii) In einer Vielzahl an Strukturen existieren Pseudosymmetrien, die sich durch keinen der 230 Raumgruppentypen beschreiben lassen. Hierzu gibt es verschiedene Beispiele: das Vorhandensein von zusätzlichen, nicht in der Raumgruppe enthaltenen, lokalen Symmetrieelementen;²² das Vorhandensein spezieller metrischer, z. B. pseudo-kubischer (vgl. hierzu Abschnitt 19.5.2), Achsenverhältnisse (siehe [18, 19, 136, 137]) oder das Vorhandensein subtiler Korrelationen zwischen den Atomlageparametern einer Struktur (z. B. bedingt durch eine tatsächlich vorhandene Modulation (vgl. Abschnitt 21), z. B. im Zusammenhang mit modularithmetischen Verknüpfungen von Lageparametern, wie in Abschnitt 19.4.4 beschrieben).

Um solche Phänomene nicht nur beschreibend zu erfassen, sondern auch quantifizierend – einschließlich der Möglichkeit zur Vorhersage – existieren vielfältige Ansätze: z. B. gibt *Mackay* einige Beispiele für die (matrix-)algebraische Beschreibung von Strukturen,^[96, 138] und schildert verschiedene denkbare konzeptionelle Erweiterungen der „modernen“ Kristallographie.^[139, 140]; *Janner*

²²Exemplarisch seien genannt: i) hyperzentrische Strukturen, die, über die in der Raumgruppe enthaltenen Inversionszentren hinaus, weitere Inversionszentren besitzen (siehe [135], S. 140); ii) Strukturfragmente, deren Punktsymmetrie mit der Raumgruppensymmetrie prinzipiell unverträglich ist (z. B. annähernd reguläre Ikosaeder als Strukturmotiv in einer Vielzahl intermetallischer Phasen); iii) Strukturfragmente, deren Punktsymmetrie höher als die jeweilige Raumgruppensymmetrie ist (z. B. annähernd reguläre Kuboktaeder als Strukturmotiv in der Struktur des IrZn_9 ; siehe Abschnitt 14.3; iv) Teilstrukturen, welche die höhere Symmetrie der restlichen Struktur brechen (z. B. „leichte Streuer“, so daß der Einfluß auf das Beugungsbild gering bleibt und eine höhere Symmetrie vortäuscht.).

zeigt Erweiterungen in Richtung nicht-Euklidischer Symmetrien auf (multimetrische Kristallographie, z. B. unter Einbeziehung hyperbolischer Drehungen als Symmetrieoperationen)^[141, 142]; *Mermin* und *Lifshitz* betonen die Bedeutung einer auf den Fourierraum fokussierten kristallographischen Klassifikation verschiedenartiger Ordnungszustände der Materie (mit der Unterscheidung von Symmetrieoperationen, die eine gegebene Struktur streng (Identität) oder nur im räumlichen Mittel (Ununterscheidbarkeit) auf sich selbst abbilden)^[143, 144] und *Nespolo* erläutert das kaum ausgeschöpfte Potential mathematischer Konzepte für die Kristallographie.^[145]

3.4 Strukturelle Komplexität Intermetallischer Phasen

Grundlegende Gemeinsamkeiten Was bedeutet nun das zuvor Gesagte für die strukturelle Komplexität intermetallischer Phasen? Einige Gemeinsamkeiten lassen sich erkennen:

- (i) Die strukturelle Komplexität von intermetallischen Phasen ist abhängig von der gewählten Strukturbeschreibung.

Diese Aussage mag zunächst widersprüchlich erscheinen, insofern als Symmetrie, Metrik und Atomlageparameter eine untere Grenze für die Komplexität einer Strukturbeschreibung festlegen. Eine Strukturbeschreibung besteht dann entweder in der komplizierten Kombination einfacher Baueinheiten oder in der einfachen Kombination komplizierter Baueinheiten (z. B. mehrschaliger Cluster wie in [146]; vgl. auch Abb. 5 in [147]) – die Gesamtkomplexität bleibt jedoch gleich (vgl. dazu die Vielfalt der Strukturbeschreibungen der γ -Messing Struktur anhand von Abschnitt 12.2). Tatsächlich kann auf diese Weise ein objektives Maß für die strukturelle Komplexität einer Kristallstruktur bestimmt werden, das einfach die Anzahl der geometrischen Freiheitsgrade hinsichtlich der Metrik der Elementarzelle und der symmetrischen Restriktionen in den Atomlageparametern angibt.

Andererseits reduziert sich die Komplexität der Strukturbeschreibung aber dann, wenn z. B. von mehreren, ähnlichen Baueinheiten auf eine, gleiche Baueinheit abstrahiert werden kann. Auf diese Weise hat z. B. *Samson* auf der Basis des *Friauf*-Polyeders und einer überschaubaren Anzahl von Verknüpfungsregeln desselben eine größere Anzahl sehr komplexer Kristallstrukturen beschreiben können.^[148] Gleiches gilt für die Identifizierung von Baueinheiten aus verknüpften, kondensierten oder sich durchdringenden Ikosaedern durch *Kreiner* und *Franzen*,^[149] die einheitliche Beschreibung tetraedrisch dicht gepackter Strukturen durch *Frank*, *Kasper*, *Shoemaker* und *Shoemaker*, sowie durch *Kripyakevich* et al.,^[21, 22, 24, 25, 150] die Entwicklung des Konzepts der ineinander verschachtelten Polyedereinheiten und der *intergrowth* Strukturen durch *Parthé*,^[151, 152] die Nutzbarmachung periodischer Minimalflächen durch *Andersson*, *Hyde*, *von Schnering* und *Nesper* (siehe Abschnitt 8.4),^[153–157] die Analyse und Darstellung von Strukturen als Stabpackungen,^[158] oder die Anwendung „chemischer Zwillingsoperationen“ durch *Andersson*.^[159] Eine Übersicht, die zudem die Bindungssituationen im Festkörper und das Wechselspiel zwischen geometrischer und elektronischer Struktur berücksichtigt, gibt *Nesper*.^[160]

- (ii) Die strukturelle Komplexität von intermetallischen Phasen wird wesentlich von der Verteilung und Verknüpfung der konstituierenden Atome bestimmt.

Die Verteilung von Atomen verschiedener Sorte auf Plätze in einer Kristallstruktur führt zum Färbeproblem (*coloring problem*),^[161, 162] das an dieser Stelle nicht ausführlich diskutiert werden soll, im wesentlichen aber auf kombinatorische Fragestellungen zurückgeführt werden kann. Der Einfluß der Verknüpfung von Atomen auf die strukturelle Komplexität läßt sich im Falle intermetallischer Phasen dadurch beschreiben, daß allgemein eine Tendenz zu hohen Koordinationszahlen (> 12) besteht und sich die jeweiligen Koordinationspolyeder beinahe zwangsläufig wechselseitig durchdringen. Dies trifft so nicht auf alle Festkörper zu (z. B. Oxide mit Netzwerken aus Tetraedern). Die vielfältigen Möglichkeiten zur Verknüpfung und Durchdringung polyedrischer Baueinheiten ermöglichen bereits in binären Systemen eine unüberschaubare große Anzahl an verschiedenen Strukturen, beinahe so, wie dies in der Molekülchemie für die Stoffklasse der Alkane zutrifft. Aber auch hier können übergeordnete Prinzipien und Pseudosymmetrien (z. B. der Selbstähnlichkeit, siehe [163, 164]) dabei helfen, den Aufwand zur Strukturbeschreibung erheblich herabzusetzen und damit die strukturelle Komplexität zu verringern.

Schließlich läßt sich auch die naturphilosophische Erkenntnis der *strukturell hierarchischen* Komplexität auf die Strukturchemie intermetallischer Phasen übertragen:

- (iii) Die strukturelle Komplexität von intermetallischen Phasen ist hierarchisch organisiert.

Dies sei anhand von Abb. 5 illustriert.

Tab. 5: Struktur des Erkenntnisprozesses bei der Erforschung der Strukturchemie der intermetallischen Phasen des Ir-Zn und verwandter Systeme. Die gewählte Anordnung folgt dem (vorläufigen) Verständnis des Autors darüber, wie sich Komplexität auf mehreren Ebenen und in unterschiedlicher Weise entwickelt. Ausgangspunkt ist die Wahl des eigentlichen Untersuchungsgegenstandes, gefolgt von der Synthese der Phasen in Abhängigkeit der intensiven Zustandsgrößen; dem Stoffmengenanteil *einer* Komponente ($x_{\text{Ir}} = 1 - x_{\text{Zn}}$), der Temperatur T , sowie dem Druck p . Ein Ergebnis in Form einer neuen Phase vorausgesetzt, befasst sich die weitere Charakterisierung mit der Bestimmung der Kristallstruktur dieser Phase.

Hierarchische Ebene	Anzahl, Art, Verhältnis der Komponenten C	Art ihrer Verknüpfungen	Systemgröße
Ir-Zn Phasen	Binäres System ($C = 2$), Elemente: Ir und Zn, $\text{Ir}_x\text{Zn}_{1-x}$ ($0 < x < 1$)	→ Kristallstruktur →	Symmetrie und Metrik der Elementarzelle
Ir-Zn System	$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, IrZn_3 , IrZn , ...	→ Phasenbeziehungen →	Zustandsdiagramm
M-Zn Systeme	Binäre Systeme: Co-Zn, Rh-Zn, Ir-Zn, ...	→ Struktursystematik → (Hume-Rothery Konzept)	...

Der Erkenntnisprozeß setzt sich darin hierarchisch fort, ausgehend von der Strukturaufklärung einer einzelnen Phase, hin zur Strukturaufklärung eines Phasensystems, ausgedehnt auf die „Strukturaufklärung“ des Systems von Phasensystemen.

Strukturchemische Komplexitätsmaße Gebräuchliche Indikatoren, vermöge derer der Grad der strukturellen Komplexität für eine intermetallische Phase definierter Kristallstruktur abgeschätzt werden kann, leiten sich aus der experimentell ermittelten Metrik und Symmetrie der Elementarzelle ab.

Qualitativ steigt mit der Größe der Elementarzelle auch die strukturelle Komplexität, insofern längere Zellachsen ein größeres Volumen und damit üblicherweise eine größere Anzahl an Atomen einschließen, wodurch sich wiederum die Zahl der Freiheitsgrade in den Atomlageparametern symmetrieunabhängiger Atome erhöhen kann. Eine Erhöhung der Symmetrie der Struktur wirkt hingegen struktureller Komplexität entgegen. Durch Hinzunahme zusätzlicher Symmetrieelemente erniedrigt sich die Zahl der für eine Strukturbeschreibung minimal notwendigen Atome der asymmetrischen Einheit und dementsprechend reduziert sich die Anzahl der freien Parameter meist ganz erheblich. Die gegenseitige Abhängigkeit von Metrik und Symmetrie wird im Falle zentrierter Elementarzellen deutlich: Eine konventionelle zentrierte Zelle umfasst bei höherer Symmetrie ein, je nach Art der Zentrierung, um einen Faktor zwei bis vier größeres Volumen als die entsprechende reduzierte primitive Zelle, ohne daß sich an der Struktur respektive ihrer Komplexität etwas änderte.

Praktisch zeigt sich aber, daß solche Größen wie das Volumen der Elementarzelle V , die Zahl symmetrieunabhängiger Atome Z_{asymm} , die Zahl der Formeleinheiten Z oder Eigenschaften wie die Zuordnung zu einem Kristallsystem oder einer Raumgruppe allein nicht ausreichend sind, um eine eindeutige Klassifizierung offensichtlich verschieden komplexer Strukturen zu erreichen. Auch die Kombination metrischer und symmetrischer Eigenschaften in der Form der sonst sehr hilfreichen symbolischen Notation nach *Pearson* führt hier zu keiner eindeutigen Lösung, wenn es auch eine erste Abschätzung der strukturellen Komplexität einer Kristallstruktur erlaubt.²³

Dennoch scheint eine relativ einfach aus den kristallographischen Daten bestimmbare Größe geeignet, als absolutes Maß für die strukturelle Komplexität eines Festkörpers zu dienen: Die Zahl der strukturellen Freiheitsgrade Z_F berücksichtigt gleichermaßen Metrik und Symmetrie. Zu ihrer Bestimmung ist die Zahl der freien Parameter zu ermitteln, durch die eine Struktur geometrisch vollständig bestimmt wird. Dies erfolgt am einfachsten anhand der nach kristallographischen Konventionen zur Angabe von Atomkoordinaten standardisierten Strukturdaten. Für die Phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ ergeben sich beispielweise sechs freie Parameter; namentlich ein kubischer Gitterparameter a und fünf Lageparameter x_1 ($8c, xxx$), x_2 ($8c, xxx$), x_3 ($12e, x00$), x_4 ($24g, xxz$), z ($24g, xxz$).

Komplexitätsmaße im reziproken Raum Auf die zuvor beschriebenen Weisen definierte Komplexitätsmaße bezogen sich jeweils direkt auf Strukturen im physikalischen Raum. Es ist aber prinzipiell ebensogut möglich, Komplexität anhand von kristallographischen Parametern des reziproken Raumes zu definieren. Ein einfaches Komplexitätsmaß im Hinblick auf die Kristallstrukturbestimmung strukturell komplexer Phasen ist durch die Anzahl n der möglichen Reflexe innerhalb eines vorgegebenen Intervalls des reziproken Raumes gegeben:^[86]

$$n = \frac{2 \pi V}{3 d_{\text{min}}^3} . \quad (3.4.1)$$

²³Das *Pearson*-Symbol besteht aus einer Abfolge zweier Buchstaben und einer Zahl. Der an erster Stelle stehende Buchstabe repräsentiert das Kristallsystem, anschließend folgt das Symbol des *Bravais*-Typs, schließlich ergänzt eine Zahl, welche die Anzahl der Atome in der Elementarzelle wiedergibt, das Symbol.

Darin sind V das Volumen der Elementarzelle und d_{\min} beschreibt über

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{\max}} \quad (3.4.2)$$

die Auflösung des Beugungsexperimentes, wobei λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und θ_{\max} den maximal gemessenen Beugungswinkel bezeichnen.

Schlußfolgerungen Will man das Gesagte schließlich im Sinne einer qualitativen Beschreibung unter einem Nenner zusammenfassen, dann vielleicht in der Weise, daß man unter Komplexität die Eigenschaft eines Systems (einer Struktur) versteht, welche die Beschreibung seines Gesamtverhaltens in einer beliebig wählbaren Sprache erschwert, selbst unter der wenig realistischen Voraussetzung vollständiger Information über alle seine Einzelkomponenten und ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen.

4 Frühere Ergebnisse, das System Ir–Zn betreffend

Entdeckung des Iridiums Die Möglichkeit zur bewußten Synthese einer Iridium-Zink-Verbindung besteht erst seit dem Beginn des 19. Jahrhunderts. Die Entdeckung des Iridiums durch *Smithson Tennant* datiert auf den Sommer des Jahres 1803 mit der Veröffentlichung der Ergebnisse vor der Royal Society am 21. Juni 1804. Wie *Tennant* selbst in seiner Niederschrift^[165] bemerkt, waren im selben Zeitraum ähnliche Ergebnisse, unabhängig davon und voneinander, durch *Hippolyte Victor Collet-Descotils* einerseits sowie *Antoine François de Fourcroy* und *Nicolas Louis Vauquelin* andererseits veröffentlicht worden;^[166] allerdings gebührt *Tennant* der Entdeckerruhm insofern er das Element als Erster in reiner Form isolierte und ihm seinen Namen gab.²⁴

As it is necessary to give some name to bodies which have not been known before, and most convenient to indicate by it some characteristic property, I should incline to call this metal *Iridium*, from the striking variety of colours which it gives, while dissolving in marine acid [d.i. Salzsäure; Auflösung nach erfolgter Verbindungsbildung, z. B. als Iridat].

Tennant erkannte wohl auch als Erster, daß die in Königswasser unlöslichen Rückstände des Rohplattins *zwei* bis dato unbekannte Metalle enthielten, während die erwähnten französischen Wissenschaftler ihre chemischen Beobachtungen auf die Eigenschaften nur *eines* neuen Elements zurückführten.^[167]

Die zur Entdeckung der metallischen Elemente Iridium und Osmium führenden Ereignisse beleuchten zwei Übersichtsartikel, die anlässlich der zweihundertjährigen Wiederkehr der „Geburtsjahre“ von Entdecker und Entdecktem erschienen sind.^[168, 169] Die anschließende Nutzbarmachung des Metalls und die vorherige Überwindung der bei Aufschmelzen und mechanischer Bearbeitung auftretenden Schwierigkeiten schildert [167].

²⁴ *Tennant* ist außerdem dafür bekannt, zweifelsfrei gezeigt zu haben, daß es sich bei Diamant um chemisch reinen Kohlenstoff und damit nach Graphit um die zweite damals bekannte Modifikation des Elements handelt. Das Experiment bestand hierbei in der kontrollierten, vollständigen Oxidation eines Diamanten und dem gravimetrisch geführten Nachweis des Kohlenstoffdioxids als einzigem Reaktionsprodukt.

Kenntnis des Zinks und des Magnesiums Dahingegen ist Zink in Europa praktisch seit dem ausgehenden Mittelalter, als chemisches Element durch *Andreas Sigismund Marggraf* seit 1746 bekannt.^[170] Bereits um 1200 v. Chr. beschreibt die hinduistische Schrift *Rasarvana* die Erzeugung metallischen Zinks und spätestens seit 1374 war den Indern Zink als achttes damals bekanntes Metall geläufig und wurde in nennenswerter Menge kommerziell produziert, vor allem zur Herstellung von Messing.^[171] Die erstmalige Darstellung elementaren Magnesiums auf elektrolytischem Wege gelang 1809 *Humphry Davy*.^[170]

4.1 Kenntnisse zur Chemie der Platinmetalle im 19. Jahrhundert

Im folgenden sind Auszüge dreier grundlegender Veröffentlichungen wiedergegeben, die im Hinblick auf bereits damals erfolgte Umsetzungen des Iridiums mit Zink besonders interessant erscheinen. Es handelt sich im einzelnen um i) *Smithson Tennants* Bericht „On two Metals, found in the black Powder remaining after the Solution of Platina“^[165] zur Entdeckung des Iridiums, um ii) *Henri Étienne Sainte-Claire Devilles* und *Jules Henri Debrays* „Note sur quelques alliages explosifs du zinc et des métaux du platine“^[172] und iii) um eine Arbeit „Über das Rhodium“^[173] von *Robert Wilhelm Bunsen*.

Erste Umsetzungen mit Zink *Tennant* war nicht nur der Entdecker des Iridiums, sondern auch der Erste, der das Element bis zum etwa zehnfachen des Eigengewichtes einer Probe mit Zink umsetzte, und zwar zunächst wohl in Form der in Königswasser unlöslichen Rückstände des Rohplatins, welche neben dem Iridium noch beträchtliche Mengen Osmium und geringe Verunreinigungen in Form anderer Metalle, vor allem Ru und Rh, enthalten.

Before I describe the method of separating the two metals [das andere ist Osmium] of which it [„substance [...] obtained from platina“, d.h. aufgereinigtes Rohplatin, vermutlich *nach* der Behandlung mit Königswasser] consists, it may be worth while to mention the effects of it, when combined with different metals in its entire state. It readily unites with lead; but, even with ten times of its own weight, the compound has not, when melted, much fluidity. Upon dissolving the lead in nitrous acid, the black powder was obtained, with little apparent alteration, not having been entirely broken down, but consisting chiefly of the same scaly particles as at first. With bismuth, zinc, and tin, the effects were nearly similar; [...].

Er wiederholte ähnliches mit dem reinen Element, in einem Prozeß, welcher der Kupellation oder Treibarbeit entspricht,^[174] die allgemein zur Abtrennung edler (vor allem Gold) von unedlen Metallen Anwendung findet.

Lead easily unites with it [Iridium]; but is separated by cupellation, leaving the iridium upon the cupel, as a coarse black powder.

Die reinen Metalle Iridium und Osmium erhielt *Tennant* infolge eines aufwendigeren Trennungsganges, indem er den in Königswasser unlöslichen Rückstand des Rohplatins abwechselnd einer Behandlung in einer alkalischen Schmelze („caustic alkali“) von Na_2CO_3 („pure dry soda“) gefolgt vom Auflösen des Rückstandes in Salzsäure unterzog, und zwar bis zu seiner vollständigen

Auflösung. Aus der salzsauren Lösung erhielt er nach einmaliger Umkristallisation oktaedrische Kristalle, die, in Wasser gebracht, eine tiefrote Lösung ergaben. Bei der farbgebenden Spezies handelte es sich, soweit rekonstruierbar, um das Hexachloridoiridat(IV)-Komplexanion $[\text{IrCl}_6]^{2-}$. Zink findet hier indirekt noch einmal Erwähnung, wenn Tennant das Metall unter anderen benutzt, um Iridium aus dieser Lösung abzuscheiden.

All the metals which I tried, excepting gold and platina, produced a dark or black precipitate from the muriated [d.i. salzsaure] solution, which is at the same time deprived of its colour.

In der Folgezeit untersuchten die französischen Chemiker *Henri Étienne Sainte-Claire Deville* und *Jules Henri Debray* über den Verlauf mehrerer Jahrzehnte eingehend die Chemie der Platinmetalle und bemühten sich hierbei auch um technische Verfahren zur ihrer Reindarstellung.^[175] Eine Zusammenfassung ihrer Ergebnisse bildet ihr 1861 veröffentlichtes Werk „Über die Metallurgie des Platins und der es begleitenden Metalle“.^[176] Einen deutschsprachigen Auszug hiervon, der bereits einige Kenntnisse zu den Umsetzungen und dabei erhaltenen Legierungen der Platinmetalle, insbesondere auch des Iridiums, mit Zink enthält, gibt [177]. Der nachfolgende Bericht befasst sich ausführlich mit den Legierungen, die das Zink mit dem Iridium eingeht, ihrer Herstellung und den *explosiven* Eigenschaften der daraus in Folgereaktionen erhaltenen Metallpulver (freie Übersetzung durch den Autor):

Note sur quelques alliages explosifs du zinc et des métaux du platine

Si on le fond, au contraire, avec vingt-cinq ou trente fois son poids de zinc et que, après avoir maintenu le mélange au rouge naissant pendant quelques heures, on chauffe ensuite davantage pour volatiliser tout le zinc, il reste une masse spongieuse, facile à diviser, et, à cet état, facilement et complètement attaquable par le mélange d'azotate de baryte et de bioxyde de barium, que nous avons employé pour oxyder les deux métaux de l'osmiure et les rendre solubles dans les acides.

Quel est le rôle du zinc dans cette division? par quel mécanisme s'effectue-t-elle?

On projette dans du zinc porté au rouge sombre, et préalablement bien décapé avec du sel ammoniac, de l'osmiure d'iridium. Il se produit un vif dégagement de chaleur. On maintient la masse fondue à cette température pendant cinq ou six heures pour attaquer complètement les gros grains d'osmiure, puis on reprend le culot refroidi par l'acide chlorhydrique étendu. La dissolution du zinc se fait avec une grande violence, et il reste un résidu noirâtre ayant l'apparence du graphite

Notiz über einige explosive Legierungen des Zinks und der Platinmetalle

Schmilzt man es [d. h. Osmiridium], im Gegenteil, mit dem fünfundzwanzig- oder dreissigfachen seines Gewichts an Zink und erhitzt es, nachdem man die Mischung während einiger Stunden bei Rotglut gehalten hat, stärker, um alles Zink zu verflüchtigen, bleibt eine schwammige, leicht zu zerteilende Masse zurück, welche in diesem Zustand leicht und vollständig durch eine Mischung von Bariumnitrat und Bariumperoxid angegriffen werden kann, die wir gebrauchen, um die zwei, im Osmiridium enthaltenen Metalle, zu oxidieren und sie in Säuren löslich zu machen.

Welche Rolle spielt das Zink bei dieser Trennung? Nach welchem Mechanismus erfolgt diese?

Zunächst beizt man das Osmiridium gründlich mit Salmiak ab, bevor man es, unter erheblicher Wärmefreisetzung, in dunkelrot glühendes Zink einträgt. Die geschmolzene Masse wird für die Dauer von fünf oder sechs Stunden bei dieser Temperatur gehalten, um die großen Körner des Osmiridiums vollständig aufzuschließen, man behält den Bodenkörper zurück, den man auskühlen lässt und Salzsäure aussetzt. Die nun stattfindende Auflösung des Zinks erfolgt mit großer Gewalt, und es

qui contient tous les métaux nobles de l'osmiure.

Cette matière est évidemment un mélange complexe de divers alliages que le zinc peut former avec les métaux du platine;

Au contraire le rhodium, et surtout l'iridium et le ruthénium, [...], se combinent au zinc avec un grand dégagement de chaleur, et, lorsque l'on dissout le culot de zinc dans l'acide chlorhydrique, on obtient des résidus susceptibles d'éprouver une véritable modification isomérique, accompagnée d'un vif dégagement de chaleur, sans perte de gaz, quand on les chauffe dans le vide au-dessus de 300°.

Le phénomène calorifique qui accompagne le changement d'état du résidu d'iridium est tellement marqué, qu'il peut servir à reconnaître la présence de petites quantités d'iridium dans le platine (1 ou 2 pour 100, par exemple).

L'action du zinc sur l'osmiure d'iridium se trouve ainsi naturellement expliquée. Si la chaleur dégagée dans la combinaison de l'iridium et du zinc l'emporte de beaucoup sur la chaleur de combinaison de l'osmium et de l'iridium, l'osmiure, conformément aux lois de la Thermochemie, doit être détruit par le zinc; l'osmium se dissout et peut cristalliser dans l'excès de métal; l'iridium et les autres métaux restent unis au zinc.

En fait, la chaleur qui se dégage dans l'union du zinc avec l'iridium, le ruthénium et le rhodium, qui sont les métaux dominants de l'osmiure, est vraiment énorme; en ajoutant une partie d'iridium, par exemple, dans 30 à 40 pour 100 de zinc fondu au-dessous du rouge, il y a combinaison, accompagnée d'une véritable incandescence de toute la masse métallique; il en est de même pour les deux autres métaux.

verbleibt ein schwärzlicher Rückstand, im Aussehen dem Graphit gleichend, der alle im Osmiridium vorkommenden Edelmetalle enthält.

Diese Substanz ist offensichtlich ein komplexes Gemisch der verschiedenartigen Legierungen, welche das Zink mit den Platinmetallen zu bilden imstande ist;

Im Gegensatz hierzu vereinigt sich das Rhodium, und mehr noch das Iridium und Ruthenium, [...], mit Zink unter einer großen Wärmefreisetzung, und, wenn man den Zinkbodenkörper mit Salzsäure auflöst, erhält man einen empfindlichen Rückstand, der als eine echte allotrope Modifikation erscheint, da eine Erwärmung im Vakuum über 300 °C von einer lebhaften Wärmeabgabe begleitet wird, ohne das gasförmige Stoffe verlorengehen.

Die wärmeerzeugende Erscheinung, die diese Zustandsänderung des Iridiumrückstandes begleitet, ist derart prägend, daß es sich als möglich erweist, sie zum Nachweis der Anwesenheit kleiner Mengen Iridiums in Platin (z.B. ein bis zwei Prozent [Massenanteil]) zu nutzen.

Die Wirkung des Zinks auf das Osmiridium ist also in ganz natürlicher Weise erklärbar. Wenn die bei der Vereinigung des Iridiums mit Zink freiwerdende Wärme vieles von der Reaktionswärme des Osmiums und des Iridiums mitnimmt, dann muß das Osmiridium, gemäß den Gesetzen der Thermochemie, durch Zink aufschmelzbar sein; das Osmium löst sich auf und kann im Überschuss des Metalls kristallisieren; das Iridium und die anderen Metalle bleiben mit dem Zink vereint.

In der Tat ist die Wärme, welche bei der Vereinigung des Zinks mit dem Iridium, Ruthenium und Rhodium, welches die vorherrschenden Metalle im Osmiridium sind, frei wird, ausgesprochen groß. Gibt man ein Teil Iridium auf beispielsweise 30 oder 40 Teile vom Hundert Zink, aufgeschmolzen bis unterhalb der Rotglut, erfolgt die Vereinigung begleitet von einem merklichen Aufglühen der ganzen metallischen Masse bis zur Weißglut, gleiches gilt für die zwei anderen Metalle.

Dem vorherigen Bericht sind, neben anderem, mindestens zwei bemerkenswerte Erkenntnisse zu entnehmen:

Explosive Platinmetalle Zum einen ist dies die Erwähnung eines explosiven Rückstandes, der bei der Auflösung der zuvor gebildeten Ir–Zn-Legierungen in Salzsäure erhalten wird. Als Grund für die Brisanz der so erhaltenen Rückstände wird die Okklusion von Wasserstoff und Sauerstoff innerhalb des feinteiligen Metallpulvers diskutiert (S. 401-402, [178]). Der Sauerstoff muß hierbei der umgebenden Atmosphäre entstammen, während der Wasserstoff *in statu nascendi* bei der Auflösung des Zinks entsteht. Möglicherweise bewirkt die gleichzeitige Präsenz aktivierter Formen des Ir-Metalls, atomaren Wasserstoffs und des Sauerstoffs aus der Luft eine explosive Reaktion des Knallgasgemisches. Es ist zumindest bekannt, daß als Katalysator verwendeter Platinschwamm die Aktivierungsenergie der Knallgasreaktion soweit absenken kann, daß die Umsetzung des Wasserstoff-Sauerstoff Gemisches in einer kontrollierten Reaktion erfolgt (Funktionsprinzip des *Döbereinerschen* Feuerzeugs). Aufgrund der vielen Besonderheiten des Phänomens, speziell im Vergleich der Reaktivität „explosiver“ und „explodierter“ Produkte, waren dem Thema bereits einige ausführliche Untersuchungen gewidmet.^[179,180] Auch wenn die exakte chemische Natur der Substanz möglicherweise nicht bekannt ist, erhärten eigene Erfahrungen unter veränderten aber vergleichbaren Reaktionsbedingungen die prinzipielle Richtigkeit der Beobachtung (vgl. Abschnitt 26.3).

Thermodynamik der Legierungsbildung Das zweite sind die Hinweise auf die so stark negativen Bildungsenthalpien bereits der zinkreichsten Ir–Zn-Legierungen, daß die Reaktion thermisch mindestens selbsterhaltend ablaufen kann, oder sogar dazu in der Lage ist, nach anfänglicher Energiezufuhr erheblich mehr Wärmeenergie freizusetzen, als sie konsumiert. Dies ist bemerkenswert, werden die Bildungsenthalpien von *Hume-Rothery*-Phasen allgemein als relativ niedrig, in der Größenordnung von $\Delta H_f \approx -20 \text{ kJ/mol}$, angenommen (S. 100, [17]). Hinzu kommt, daß die maximale negative Bildungsenthalpie häufig bei den äquimolar zusammengesetzten Phasen zu verorten ist.^[17] Für solche hohen Bildungswärmen spricht jedoch eine andere empirische Beobachtung: *Miedema* et al. haben für binäre Systeme eine quantitative Beziehung zwischen der durchschnittlichen Anzahl stabiler intermetallischer Phasen in einem System und der Bildungsenthalpie für die äquiatomar zusammengesetzte Phase desselben System gefunden. Demnach nimmt die Bildungsenthalpie der AB-Verbindung betragsmäßig mit der Anzahl der intermetallischen Phasen im System zu. Für binäre Systeme, die mehr als fünf stabile intermetallische Phasen umfassen, ist die Bildungsenthalpie der äquiatomaren Phase kleiner (= stärker negativ) als $\Delta H_f \approx -75 \text{ kJ/mol}$ (Abb. 28 auf S. 258, [17]).²⁵ Die Vielzahl der zwischen Iridiums und Zink gebildeten Phasen ($N > 10$!) scheint Ausdruck und Bestätigung dieser Faustregel zu sein.

Vereinigung der Platinmetalle mit Zink zum Zwecke ihrer Aufreinigung Den Abschluß der historischen Betrachtungen aus dem vorvergangenen Jahrhundert soll der Bericht Bunsens bilden, in dem die Bedeutung der Reaktion der Platinmetalle mit Zink, als ein Verfahren zu ihrer Aufreinigung, hervorgehoben wird, und der neben der Arbeitsweise jener Zeit einige, noch heute gültige Kniffe beschreibt, die sich bei der Synthese der Ir–Zn-Legierungen vorteilhaft einsetzen lassen. Im übrigen ist auch dieser Bericht von solcher Klarheit der Sprache, daß ein zusätzlicher Kommentar überflüssig erscheint. Die ursprüngliche, von der heutigen Rechtschreibung in Teilen abweichende Schreibweise wurde unverändert übernommen.

²⁵Pro zusätzlicher intermetallischer Phase ergibt sich etwa eine betragsmäßige Enthalpiezunahme von $|-10 \text{ kJ/mol}|$. Siehe hierzu auch [181].

Die folgende Untersuchung wurde mit einem Material der letzteren Art [Mutterlaugenrückstände aus der Reduktion der von Platin befreiten Königswasserlösung mit Eisen] angestellt, das mir aus der Kaiserlichen Münze in Petersburg mit freigiebigster Hand zu Theil geworden ist. Zu den einzelnen Darstellungen wurde jedesmal ein Kilogramm [!] verwandt. [. . .] Aus demselben [dem Rückstand nach Auflösen des Ausgangsmaterials in Salpetersäure] müssen zunächst die Platinmetalle [. . .] extrahirt werden. Nach der von Hefs [. . .] vorgeschlagenen Methode der Schmelzung mit Zink für sich gelingt eine solche Extraction nur höchst unvollkommen und nicht ohne die erheblichsten Verluste. [. . .]. Schmilzt man ein Stückchen Zink für sich über der Lampe in einem Porzellantiegel, so überzieht es sich bekanntlich mit einer Oxydhaut. Setzt man Iridium oder irgend eines der Platinmetalle hinzu, so verhindert diese Oxydhaut selbst beim Untertauchen des erhitzten zugesetzten Metalls eine Benetzung durch das geschmolzene Zink; streut man aber einige Körner Salmiak $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ auf das letztere, so bildet sich Ammoniak, Wasserstoff und Chlorzink $[\text{ZnCl}_2]$, welches letztere die Oxydschicht augenblicklich zu basischem Chlorid auflöst. Das Zink gleicht dabei auf das Täuschendste an Glanz und Beweglichkeit dem reinen Quecksilber und theilt mit diesem die Eigenschaft, daß kleine Tropfen sich bei der leisesten Berührung sogleich zu einem großen Tropfen vereinigen. [. . .]. Das geschmolzene, mit Salmiak bestreute Zink hat mit dem Quecksilber noch die Eigenschaft gemein, viele andere Metalle augenblicklich zu benetzen, und wenn dieselben Zinklegirungen bilden, rasch aufzulösen. [. . .]. Viele Oxyde und Chloride, namentlich die der Platinmetalle, werden, wenn sie in diese durch reducirende Gase in fortwährender Bewegung erhaltene Chlorzinkschicht gelangen, reducirt und rasch vom Zink gelöst. Auf dieses Verhalten läßt sich ein sehr einfaches Verfahren gründen, um die Platinmetalle von allen Substanzen, welche von Zink weder reducirt noch aufgelöst werden, quantitativ zu trennen. Trägt man z. B. Osmiridium in die Chlorzinkschicht ein, so wird dasselbe schon bei einer Temperatur, die nur wenig über dem Schmelzpunkte des Zinks liegt, nach einigen Minuten von dem Zinkregulus vollständig aufgenommen, [. . .]. Um den Versuch bei möglichst niedriger Temperatur unter dem Kochpunkt des Chlorzinks ausführen zu können, darf die gebildete Zinklegirung nicht zu strengflüssig sein, was dadurch erreicht wird, daß man auf 1 Theil der zu erwartenden Platinmetalle 20 bis 30 Theile Zink anwendet. Zur Extraction der zuvor mit Salpetersäure behandelten Platinrückstände eignet sich diese Methode vortrefflich. [. . .]. Der Inhalt des erkalteten Tiegels besteht aus drei Schichten: die oberste, leicht durch einen Hammerschlag zu entfernende enthält keine Platinmetalle mehr; die zweite, der Menge nach sehr unbedeutende enthält einige poröse, schwer schmelzbare, in der Chlorzinkschlacke eingebettete Brocken einer Legirung von Zink mit Platinmetallen; die unterste besteht aus einem oft sehr schön krystallisierten Regulus. [. . .]. Das aus dem [zur Aufreinigung nochmals mit Zink umgeschmolzenen] Zinkregulus abgeschiedene, abwechselnd mit Salzsäure und Wasser digerirte Metallgemenge bildet ein feines staubiges schwarzes Pulver [. . .]. Dasselbe besitzt die Eigenschaft, bei mäßigem Erhitzen mit Feuererscheinung schwach zu explodiren. Das geglühte erkaltete Pulver mit noch nicht explodirtem kaltem in Berührung gebracht, bewirkt augenblicklich eine Verpuffung des letzteren. [. . .]. Da dieß nach der Art der Darstellung die einzigen Körper sind, welche absorbirt oder in Verbindung vorhanden sein können [gemeint sind H_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$], so muß man annehmen, daß sämmtliche oder einzelne der aus dem Zink abgeschiedenen Metalle in einem eigenthümlichen allotropen Zustande sich befinden, der durch Erhitzen oder bei Berührung mit den nicht allotropen Metallen unter Feuererscheinung wieder aufgehoben wird. Das schwarze Metallpulver, welches diese explosiven Eigenschaften zeigt, besteht im Wesentlichen aus Rhodium und Iridium, [. . .].

Die obigen Berichte bezeugen das lebhafteste Interesse der Chemiker in den frühen Jahren des 19. Jahrhunderts an den neu entdeckten Platinmetallen und Umsetzungen derselben mit anderen, vor allem metallischen Elementen. Zu dieser Zeit konnten noch große Mengen des Rohplatin relativ günstig erworben werden, da dasselbe kaum einer praktischen Verwendung zugeführt, sondern eher als Abfall betrachtet wurde. Nachdem die große praktische Bedeutung der Platinmetalle im Verlauf des 19. Jahrhunderts allmählich erkannt worden war, Platin zudem den Rang eines Statussymbols erlangte, und damit Nachfrage und Preis stark anstiegen, und andererseits die theoretischen und experimentellen Methoden zur chemischen Klassifizierung und Charakterisierung intermetallischer Phasen noch kaum entwickelt waren, kam das Interesse an Umsetzungen des Iridiums mit Zink fast zum Erliegen. Einen allgemeinen historischen Abriss der um das Jahr 1807 stattfindenden Ereignisse in der Chemie, vor allem innerhalb des angelsächsischen Kulturkreises gibt [182].

4.2 Neuere Erkenntnisse zu Reaktionen des Iridiums mit Zink

In der Fachliteratur des beginnenden 20. Jahrhunderts bis heute wird nur spärlich über etwaige Reaktionen des Iridiums mit Zink berichtet, und zumeist nur am Rande eines mit einer anderen Zielsetzung betriebenen Forschungsvorhabens.

Widerstandsfähigkeit gegenüber Metallschmelzen Aufgrund der technischen Bedeutung des Iridiums, bedingt durch seine extreme Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischem Angriff, speziell durch saure Medien, und bis zu höchsten technologisch bedeutsamen Temperaturen wurden Untersuchungen zur Widerstandsfähigkeit des Iridiums gegenüber den Schmelzen einer ganzen Reihe von Metallen, darunter auch Zink, durchgeführt.^[183] Die Korrosion durch flüssige Metalle kann hierbei durch die Auflösung des Feststoffs in der Schmelze erfolgen oder durch Diffusion des flüssigen Metalls in den Probenkörper; unter Bildung fester Lösungen oder intermetallischer Phasen. Eine solche Reaktion kann kontinuierlich und bevorzugt an der äußeren Oberfläche des Probenkörpers ablaufen (in Tab. 6 als Legierungsbildung bezeichnet) oder auch vorrangig an Korngrenzen innerhalb der gesinterten Probe (intergranulare Penetration). Die Proben der zitierten Studie wurden mittels pulvermetallurgischer Verfahren bei Temperaturen von 1500°C in gesintertem und warmgeschmiedeter Form hergestellt. Die gesinterte Substanz diente, in Kaltpressung zu Tiegeln von 2 cm Höhe, 1 cm Außendurchmesser und 1 mm Wandstärke geformt, gleichzeitig als Probenkörper wie als Aufnahmegefäß von 1 cm³ der aufzuschmelzenden Metallkomponente, zu der außerdem die in geschmiedeter Form hergestellten zylindrischen Probenstücke von 0,4 cm Durchmesser und 1 cm Länge hinzugefügt wurden. Die Ergebnisse der Experimente mit Zink und Magnesium als flüssigem Metall sind in Tab. 6 wiedergegeben. Gegenüber beiden Metallen ist das in der spezifizierten Form vorgelegte Iridium unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht inert und es kommt zu einer Umsetzung.

[...] zinc at all temperatures penetrated iridium intergranularly, and this was followed by the iridium being dissolved by the liquid metals. [...] Magnesium [...] attacked the iridium very rapidly by uniform diffusion at the interface followed by the solid solution so formed dissolving in the liquid metal. [...]. For neither of these alloy systems [d. i. Ir mit Metallen der Gruppe 12] are there any equilibrium data [d. h. Phasendiagramme].

Wie sich in der Folge der Experimente zeigte, war die vorgelegte Form des Iridiums, ob gesintert oder geschmiedet, für die erzielten Ergebnisse nachrangig.

Tab. 6: Widerstandsfähigkeit von Iridium gegenüber dem Angriff durch Schmelzen der Metalle Zink und Magnesium. ϑ_m = Schmelzpunkt, t = Dauer für den das Ir den flüssigen Metallen ausgesetzt war.

Metall	$\vartheta_m/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Schmelze}}/^\circ\text{C}$	t/h	Art der Reaktion	Gewichtsverlust/ $\text{g cm}^{-1} \text{h}^{-1}$
Zink	419	470	6	Intergranulare Penetration und Auflösung	–
		620	6		0,04
Magnesium	651	700	6	Legierungsbildung und Auflösung	–
		850	6		0,10

Als Zusammenfassung dieser Experimente bleibt aus heutiger Sicht festzuhalten, daß die Reaktivität des sonst so inerten Iridiums gegenüber flüssigem Zink (und dem im selben Aggregatzustand vorliegendem Magnesium) klar bestätigt wurde, ohne daß jedoch der Versuch unternommen worden wäre, die intermediär unzweifelhaft auftretenden Produkte abzufangen und ihrer strukturellen Charakterisierung zuzuführen. Die erste Studie, die sich erfolgreich diesem Ziel widmete, datiert auf das Jahr 1972.

4.3 Bericht über die Struktur der γ -messingartigen Phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$

Aufklärung der Kristallstruktur des γ - $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ Die Aufklärung der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ geht auf *Arnberg* und *Westman* zurück, die sie 1972 im Zuge systematischer Untersuchungen zu binären, in der γ -Messing-Struktur kristallisierenden Phasen der Übergangsmetalle mit Zink beschrieben.^[9] Gleichzeitig ist $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ damit die erste strukturell charakterisierte intermetallische Phase des binären Ir–Zn Systems. Eine Übersicht über die kristallographischen Daten der Phase gibt Tab. 7.

Tab. 7: Kristallstrukturdaten des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ nach *Arnberg* und *Westman* ($I\bar{4}3m$, $cI52$, $a = 9,1075(x) \text{ \AA}$).^[9].

Atom	Lage	x	y	z	SOF	$B_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$	
Zn	$8c (xxx)$	$.3m$	0,1043(14)	x	x	1	0,1(2)
Ir	$8c (xxx)$	$.3m$	–0,1732(4)	x	x	1	–0,2(1)
Zn	$12e (x00)$	$2.m m$	0,3574(13)	0	0	1	0,0(2)
Zn	$24g (xxz)$	$.m$	0,3072(6)	x	0,0431(9)	1	0,3(1)

Die Verfeinerung des Strukturmodells mit jeweils isotropen Auslenkungsparametern B_{iso} für alle Atome konvergierte zu einem Residualwert von $R(F) = 5,8\%$ und lieferte eine zufriedenstellende Beschreibung der Kristallstruktur.^[9] Kleinere Unstimmigkeiten betreffen die Absolutwerte der B_{iso} -Parameter, die tendenziell zu niedrig erscheinen. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen liegt der Auslenkungsparameter der einzelnen Zink-Lagen jeweils nahe bei Null, und nimmt für die Iridium-Lage sogar einen physikalisch unsinnigen, weil negativen Wert an. Dieses Verhalten der Auslenkungsparameter ist allerdings insoweit nachvollziehbar, da trotz des

hohen linearen Absorptionsfaktors der Legierung keine Absorptionskorrektur der Intensitätsdaten vorgenommen wurde. Das Beugungsexperiment wurde daher mit den heute zur Verfügung stehenden experimentellen und methodischen Mitteln wiederholt und die Struktur nach erfolgter numerischer Absorptionskorrektur auf Basis eines Strukturmodells mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome neu verfeinert (Abschnitt 12). Die dabei gewonnenen Ergebnisse, die im Kern die Arbeiten von *Arnberg* und *Westman* bestätigen, und ihre möglichen Interpretationen sollen als Ausgangspunkt für die in den darauffolgenden Kapiteln aufgeführten Strukturbeschreibungen aller im Rahmen dieser Arbeit aufgedeckten Phasen dienen.

4.4 Konkurrierende Experimente zur Legierungsbildung zwischen Ir und Zn

Umsetzungen mit Zink zur Partikelgrößenminimierung Schließlich soll kurz ein Ergebnis vorgestellt werden, daß von unabhängiger Seite im Zeitraum dieser Arbeit gewonnen wurde.^[184] Für die zerstörungsfreie Materialprüfung (Defektoskopie) wird die, von einer mit dem Ir-Isotop Ir-192 bestückten Quelle ausgesendete γ -Strahlung verwendet. Das radioaktive Metall wird hierzu zu Scheiben der gewünschten Größe verarbeitet, wozu zuvor sinterfähiges Ir-Pulver erzeugt werden muß. Die in der beschriebenen Untersuchung verwendete Methode zur Herstellung dieses Ausgangsmaterials bestand aus der thermischen Zersetzung zuvor gebildeter Ir-Zn-Legierungen. Das so erhaltene Ir enthält aber ohne weitere Warmbehandlung bei mindestens 900 °C in einer Wasserstoffgasatmosphäre immer noch geringe Mengen Zn. Proben unterschiedlichen Zn-Gehaltes bis zu einem maximalen Zn-Massenanteil von etwa 10% wurden daraufhin untersucht, ob sich mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie ein semi-quantitatives Verfahren zur Bestimmung dieses Restgehaltes an Zn bietet. Im Ergebnis wurden eine vom Zn-Gehalt abhängige Reflexverbreiterung festgestellt, sowie zusätzliche Reflexe beobachtet, die von den Autoren aufgrund der Analogien zu anderen Edelmetall-Zink-Systemen als zu einer *Hume-Rothery*-Phase zugehörig bezeichnet wurden. Darüberhinaus wurden durch die Autoren keine weiteren Untersuchungen angestrengt, wie z. B. der Versuch einer Indizierung und Bestimmung der Gitterparameter. Das abgebildete Reflexmuster einer mit der festen Lösung von Zink in Iridium zweiphasigen Probe zeigt keine Ähnlichkeit zu einem der in dieser Arbeit beschriebenen Phasen stammenden. Dies kann als möglicher Hinweis auf bei niedriger Temperatur stabile Ausordnungsvarianten der kubisch dichtesten Packung von Atomen gewertet werden.

Schlußfolgerungen Mit Ausnahme der Struktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ waren zu Beginn dieser Arbeit keine weiteren strukturellen Informationen über das Zweistoffsystem Ir-Zn veröffentlicht. Ebenso wenig war ein darüberhinausgehender Phasenbestand beschrieben. Die Reaktivität des Iridiums gegenüber Zink war zwar frühzeitig erkannt und mehrfach infolge unterschiedlich motivierter, anwendungsorientierter Experimente bestätigt worden, offensichtlich aber ohne daß hieraus das Interesse an einer strukturellen Charakterisierung erwachsen wäre. Wo diese erfolgreich erfolgte, nämlich im Falle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, war das reine kristallstruktursystematische Interesse Ansporn genug. Ausgehend von der „kubisch komplizierten“ Struktur des $\gamma\text{-Ir}_4\text{Zn}_{22}$ erfolgte daher auch die weitgehende Aufklärung der Kristallstrukturen und Phasenbeziehungen der binären intermetallischen Phasen des Iridiums mit Zink, mit der der Hauptteil dieser Arbeit im folgenden befasst ist.

Teil III

Experimentelle und theoretische Methoden

Die folgenden Kapitel dokumentieren die im Einzelnen verwendeten Methoden zur Synthese (5), Kristallzucht (6), Charakterisierung (7) und Strukturbeschreibung (8) der in dieser Arbeit vorgestellten intermetallischen Phasen.

5 Präparation der intermetallischen Phasen

Vorbemerkungen Im folgenden werden einige Grundlagen zur Synthese der intermetallischen Phasen und einiger dazu gebrauchter Edukte vorgestellt. Neben eher technischen Fragen zur Reinheit der verwendeten Elemente werden besonders die für eine erfolgreiche Synthese unabdingbaren Voraussetzungen und die daraus resultierenden Herausforderungen an Material und Experimentator behandelt, ohne auf für einzelne Phasen bedeutsame Details einzugehen.²⁶ Die Beschreibungen in diesem Abschnitt haben daher eher den Charakter Allgemeiner Arbeitsanweisungen.

Synthese aus den Elementen Die Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten binären intermetallischen Phasen des Iridiums mit Zink und der davon abgeleiteten ternären Substitutionsvarianten mit Magnesium gelingt auf direktem Wege aus den Elementen. Dazu werden die im jeweils gewünschten stöchiometrischen Verhältnis vorgelegten Metalle als lockere Gemenge oder zu Tabletten verpresst miteinander umgesetzt.

Die dabei aufzuwendenden hohen Temperaturen dienen vorrangig dazu, kinetische Hemmnisse auf dem Weg zur Produktbildung zu überwinden, die vorrangig den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Iridiums geschuldet sind. Hierbei zu nennen sind der hohe Schmelzpunkt²⁷ von 2410 °C und die chemische Inertheit des Metalls, die beim Iridium gegenüber allen anderen Metallen der Platingruppe²⁸ am stärksten ausgeprägt ist. So ist Iridium in kompakter Form vollkommen säurebeständig und wird selbst in feinstgepulverter Form und durch Königswasser nur äußerst langsam gelöst (vgl. Abschnitt 9 Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen).^[170] Die

²⁶Stattdessen sind jedem Kapitel zu einer bestimmten intermetallischen Phase einige spezielle Anmerkungen zur Synthese vorangestellt. Darin werden die für die jeweilige Phase „optimierten“ Syntheseparameter beschrieben (Optimal insofern es sich dabei um in der Praxis – z. B. im Rahmen der Herstellung einer Phase als Präparat im Anorganisch-Chemischen Fortgeschrittenenpraktikum – bewährte Bedingungen zur reproduzierbaren und möglichst phasenreinen Herstellung der Legierungen handelt).

²⁷Einen höheren Schmelzpunkt besitzen nur noch Re, Os und die Refraktärmetalle Nb, Ta, Mo und W. Siehe auch [167, 185].

²⁸Zu den Metallen der Platingruppe oder kurz den „Platinmetallen“ zählen Ru, Rh, Pd, Os, Ir und das namensgebende Pt (im weiteren Sinne auch die Transurane Hassium Hs (nach *Mendelejew*: Eka-Os), Meitnerium Mt (Eka-Ir) und Darmstadtium Ds (Eka-Pt)). Zusammen mit den „Münzmetallen“ Cu, Ag und Au bilden sie die Gruppe der „Edelmetalle“.

ausgeprägte chemische Beständigkeit lässt Iridium so zu einem wertvollen Material zur Herstellung chemischer Laborgeräte für spezielle Anwendungen werden (zudem verleihen bereits geringe Zusätze des Ir zu anderen Legierungen diesen eine erhöhte Härte und Festigkeit). Dagegen erfolgt ein rascher Angriff, auch kompakterer Stücke, durch geschmolzenes Zink (vgl. Abschnitt 4.2).

Aufgrund des extremen Unterschiedes in den Schmelz- und Siedepunkten des Iridiums auf der einen und des Magnesiums bzw. Zinks auf der anderen Seite ist außerdem eine Umsetzung der Eduktgemenge in gasdichten Reaktionsgefäßen vonnöten. Ein gemeinsames Aufschmelzen und Umsetzen der Elemente Ir und Zn (Ir, Mg und Zn) im Lichtbogen gelingt nur unter erhöhten Inertgasdrücken von bis zu 20 bar in einem eigens dafür konstruierten Lichtbogenofen,^[186] dessen Nachbau im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht erfolgte. Stattdessen wurde auf die technisch einfachere Lösung der Synthese in abschmelzbaren Quarzglasampullen bzw. verschweißbaren Metalltiegel zurückgegriffen. Als Produkte der Hochtemperatursynthesen in gasdicht verschlossenen Quarzglasampullen oder Tantaltiegeln (z. T. mit Glaskohlenstoffeinsatz) findet man in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur mikrokristalline, graue Pulver oder silberfarbene, metallisch glänzende Reguli. Zur Synthese nutzt man den systemeigenen Zn-Dampfdruck bei den jeweiligen Temperaturen.

5.1 Ausgangsstoffe und Materialien

Materialanforderungen Im Gegensatz zur Synthese der meisten Molekülverbindungen kommt der Auswahl des Reaktionsgefäßes, hinsichtlich des Materials, aus dem es gefertigt ist, bei der Synthese von Festkörpern eine herausragende Bedeutung zu: hohe Reaktionstemperaturen in teilweiser Kombination mit längeren Reaktionszeiten stellen eine nicht zu unterschätzende Belastung für das verwendete Containermaterial dar.

Ein gebräuchliches, weil einfach einzusetzendes Material ist hierbei Quarzglas. In daraus gefertigten Ampullen lassen sich die Reaktanden gasdicht einschließen und miteinander umsetzen. Der zugängliche Temperaturbereich, in dem Reaktionsgefäße aus Quarzglas eingesetzt werden können, wird im günstigsten Fall, d. h. wenn es nicht bereits zuvor zu Nebenreaktionen mit dem Tiegelmateriale kommt, erst durch den Erweichungspunkt bei um die 1300 °C begrenzt.

Als *Edukte* zur Synthese der intermetallischen Phasen kamen die reinen Elemente zum Einsatz. Die eingesetzten Metalle wurden in der vom Hersteller gelieferten Form ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Reinheit neu angebrochener Chargen wurde stichprobenhaft oder bei Verdacht auf vorliegende Verunreinigungen pulverdiffraktometrisch geprüft. Lediglich bei den sehr feingemahlten Metallpulvern der Elemente Zink und Magnesium konnten gelegentlich Spuren der jeweiligen Oxide detektiert werden, daher wurden Pulver dieser Elemente nur dann verwendet, wenn es aus anderen Gründen vorteilhaft erschien (z. B. um aus den Elementgemengen homogene Tabletten zu pressen, um die Ausgangssubstanzen so zu verdichten und gleichzeitig die reaktive Oberfläche zu verringern). Zusätzlich bewahrte man diese Ausgangsmaterialien in einem Handschuhkasten unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre auf (Ar: 99,9998 %, Fa. Messer). In allen anderen Fällen konnten die Metalle bei ebensogutem und besserem präparativem Ergebnis in Form von Granalien (Zn) oder als Band (Mg) eingesetzt werden. In diesem Fall ließ sich eine eventuell noch vorhandene Oxidschicht leicht durch kurzes Einwirkenlassen verdünnter Salzsäure entfernen.

Zum immer vorhandenen Gasdruck des elementaren Zinks (und evtl. auch des Magnesiums) gesellt sich die unterschiedlich ausgeprägte chemische Reaktivität dieser Elemente bezüglich des sie gasdicht einschließenden Materials. So reagiert elementares Magnesium bereits bei relativ niedrigen Temperaturen und Zeiten mit dem Sauerstoffanteil des Quarzglas zu MgO, wobei zur gleichen Zeit, röntgenographisch und spektroskopisch (EDX) nachweisbar, die binären Silicide Mg₂Si und MgSi gebildet werden (vgl. Abschnitt 10.3). Ebenso sind einige, häufig als Tiegelmaterial verwendete Metalle mit den hier eingesetzten Elementen Ir, Co, Ag, Mg und Zn unverträglich. Dünnwandige Tantaltiegel können z. B. bei längerer Einwirkung höherer Temperaturen so stark durch Kristallisation verspröden, daß sie undicht werden und den aufgebauten Gasdrücken keinen Widerstand mehr entgegensetzen können. Auf diese Weise zersetzen sich, infolge des Verlusts der leichtflüchtigen Komponenten Zn oder Mg und dem *Le Chatelierschen* Prinzip des kleinsten Zwanges folgend, auch bereits gebildete Legierungen vollständig. Tantal bildet überdies mit IrTa₃, IrTa und Ir₃Ta stark endergone binäre Verbindung mit Ir, die als Hochtemperaturwerkstoffe Verwendung findet.^[187] Eine Auflistung der verwendeten Containermaterialien und eine grobe Einteilung hinsichtlich des Grades ihrer Inertheit gegenüber den eingesetzten Edukten gibt Tab. 8. Hierbei ist zu beachten, daß Tantaltiegel zum Aufschmelzen binärer Ir–Mg–Legierungen,^[188] sowie für Mg–Zn–Schmelzen^[189] bereits erfolgreich verwendet wurden.

Tab. 8: Verwendete Containermaterialien und ihre Verträglichkeit gegenüber den eingesetzten Elementen. Empirische Abstufungen für durchschnittliche Reaktionstemperaturen (1100 °C) und -zeiten (3 d): ++ = ausgezeichnet, + = gut, +- ausreichend, - mangelhaft, -- nicht verwendbar.

Material	gasdicht?	Inertheit gegenüber					
		Ir	Co	Ag	Mg	Zn	O
Quarzglas	ja	++	++	++	--	++	++
Quarzglas (graphitisiert)	ja	+	+	+	-	+	++
Stahl	ja	+	+	+	+-	-	-
Molybdän	ja	+	+	+	+-	-	-
Tantal ($T < T_m$)	ja	+-	+	+	+-	+-	--
Tantal ($T > T_m$)	ja	-	+-	+-	--	--	--
Korund	nein	+	+	+	-	+	++
Glaskohlenstoff	nein	++	++	++	++	++	--

Anmerkungen: i) Quarzglas kann für Ir–Zn–Legierungen für kurze Zeiträume (< 1 d) bei Temperaturen kurz unterhalb des Erweichungspunktes (≈ 1300 °C) verwendet werden; ii) Dickwandige Tantaltiegel besitzen naturgemäß eine stärkere Toleranz gegenüber Aufblähung und halten trotz Versprödung oder den Tiegel angreifender Reaktionen diesem länger stand, besitzen aber ein deutlich geringeres Volumen; iii) Tantaltiegel sind unterhalb des Schmelzpunktes ($T < T_m$) ternärer Ir–Mg–Zn–Legierungen gut einsetzbar, oberhalb ($T > T_m$) oder für längere Temperzeiten aber nicht mehr verwendbar; iv) Inertheit gegenüber Sauerstoff bezogen auf die *Außenseite* des Containers; v) Korund und Glaskohlenstoff sind aufgrund der mangelnden Dichtheit nur als Einsatz in Kombination mit Quarzglasampullen oder Tantaltiegeln verwendbar.

Ausgangsstoffe und Materialien Eine Übersicht über die verwendeten Ausgangsstoffe und Containermaterialien gibt Tab. 9. Die Angaben zur vorgelegten Form und Reinheit entsprechen, sofern nicht anders vermerkt, den Angaben der jeweiligen Hersteller oder Bezieher. Für Informationen zu den für die Pulverdifraktometrie verwendeten internen Standardsubstanzen siehe auch Tab. 12.

Tab. 9: Liste der zur Synthese eingesetzten Edukte und Containermaterialien.

Material	Reinheit/Beimengungen	Form/Körnung	Hersteller/Bezieher
<i>Edukte</i>			
Iridium	99,9+ %	Pulver	ChemPur
	100 %	Pulver	Degussa
	99,9 % (auf Metallbasis)	Pulver $-60 \mu\text{m}$	ABCR
	99,9 %	Folie 0,25 mm	ChemPur
Cobalt	99,8 %	Pulver $-50 \text{ mesh } (297 \mu\text{m})$	Alfa
Magnesium	99,9 %	Band	Chemikalienausgabe
	chemisch rein	Pulver	Chemikalienausgabe
Zink	99,999 %	Granalien 1–5 mm	ChemPur
	chemisch rein	Pulver	Chemikalienausgabe
$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	chemisch rein	Pulver	ChemPur
<i>Containermaterialien</i>			
Quarzglas	chemisch rein	Rohr	Glastechnische Werkstatt
		Tantal	chemisch rein
Molybdän	chemisch rein	Stab	Renner
Automatenstahl	0,2 bis 0,4 % S	Stab	Feinmechanische Werkstatt
9S20 & 9SMnPb28	0,15 bis 0,35 % Pb		
	bis 0,2 % P		
	0,05 bis 0,12 % C		
	Spuren: Te, Se, Bi		

5.2 Synthese von anorganischen Iridiumverbindungen

Neben den in Abschnitt 5.1 aufgeführten käuflich erworbenen Ausgangsstoffen kamen selbst hergestellte Vorläufersubstanzen zum Einsatz, und zwar wasserfreies Iridiumtrichlorid IrCl_3 sowie Tetrairidium-dodekacarbonyl $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.

Synthese von wasserfreiem Iridiumtrichlorid, IrCl_3 Wasserfreies und Kristallwasser enthaltendes Iridium(III)chlorid, in Formeln IrCl_3 und $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 3$), dienten als Ausgangsstoffe für Synthesen des Tetrairidium-dodekacarbonyls $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. Während das Trichlorid-trihydrat käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurde (vgl. 5.1), wurde das wasserfreie Chlorid des dreiwertigen Iridiums durch eine Gaseinleitungsreaktion hergestellt. Den Aufbau der Apparatur zeigt Abb. 13.

Hierzu wird pulverförmiges Iridium in einem Quarzglasschiffchen gleichmäßig verteilt vorgelegt (A). Das Quarzglasschiffchen befindet sich in einem aus selbigem Material gefertigten Rohr, welches in einem resistiv beheizbaren Röhrenofen zu liegen kommt (B). Auf der Eingangsseite sind über zwei Gaswaschflaschen und einen vorgeschalteten Dreiweghahn (C) die Druckgasflaschen für Stickstoff N_2 (D) und Chlorgas Cl_2 (E) angeschlossen. Die Regulierung der Gasmenge erfolgte über ein Druckminderventil für verdichtete Gase (N_2 , F) bzw. über ein Nadelventil für verflüssigte Gase (Cl_2 , G). Der Entnahmedruck des Druckminderventils beträgt 1,1 bar. Die mittlere der

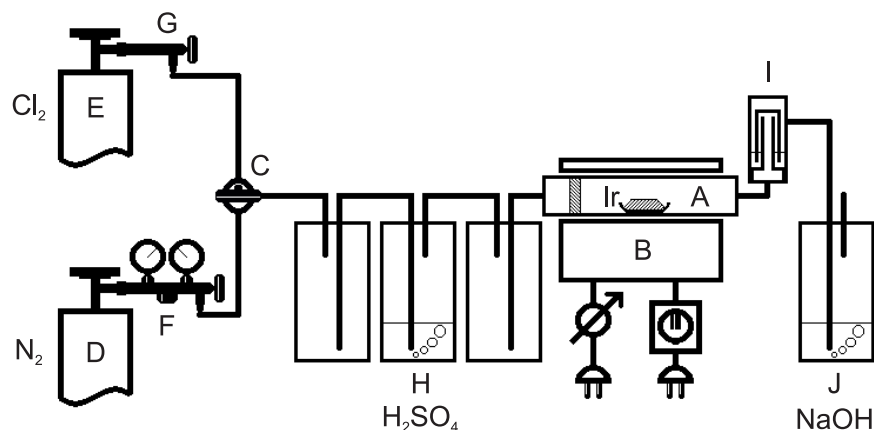


Abb. 13: Gaseinleitungsapparatur zur Synthese von wasserfreiem IrCl_3 (Erläuterungen im Text).

vorgeschalteten Gaswaschflaschen ist, zur Trocknung des Chlorgases, zu etwa einem Viertel mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt (H). Das Durchleiten der Gase erfolgt hierbei mittels einer feinporigen Fritte. Zur Kontrolle des Gasflusses, zum Zwecke der Dichtheitskontrolle der Apparatur und der Reaktionskontrolle der Umsetzung, ist dem Reaktionsrohr ein Blasenähler nach der Konstruktion von *Stutz* nachgeschaltet (I). Zur Vernichtung überschüssigen Chlorgases befindet sich schließlich eine Gaswaschflasche mit konzentrierter Natronlauge am Ende der Apparatur (J). Der Druckausgleich erfolgt schließlich über den Abzug, in dem sich der gesamte Aufbau aus Sicherheitsgründen befindet.

Zur Synthese des IrCl_3 wird die zusammengesetzte Apparatur zunächst hinreichend lange mit Stickstoff gespült (Fließgeschwindigkeit: einige Blasen/s; Dauer: 0,5 bis 1 h). Anschließend wird auf Chlorgas umgestellt und gleichzeitig mit dem Aufheizen des Röhrenofens begonnen. Bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur von 600 bis 700 ° ist der gesamte Reaktionsraum mit Chlorgas gesättigt. Nach Einsetzen der Reaktion wird der Chlorgasstrom so geregelt, daß eine gesättigte Chlorgasatmosphäre über den gesamten Reaktionszeitraum erhalten bleibt, gleichzeitig aber nicht zuviel überschüssiges Chlorgas in die reaktive Auffanglösung gespült wird. Je nach eingesetzter Menge an pulverförmigem Iridium dauert die vollständige Umsetzung mehrere Stunden. Anschließend wird die Apparatur unter Chloratmosphäre abgekühlt und schließlich mit Stickstoff gespült, wonach das Reaktionsprodukt unter Schutzgas und in Anwendung des Gegenstromprinzips in einen Auffangkolben überführt wird.

Synthese von Tetrairidiumdodekacarbonyl, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ Eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Synthesemethoden für das Tetrairidiumdodekacarbonyl $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ gibt Tab.10.

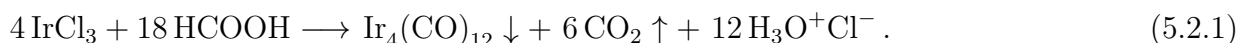
Die Übersicht zeigt die Vielfalt der Synthesemöglichkeiten, die z. B. als Hochdrucksynthese im Autoklaven oder unter Atmosphärendruck als Gaseinleitung durchgeführt werden können und als Ausgangsstoffe das Trichlorid oder die Chloridoiridate des Iridiums, in wasserfreiem oder hydratisiertem Zustand, verwenden. Von den aufgeführten Synthesemethoden wurden im Rahmen dieser Arbeit die mit I und II gekennzeichneten verwendet.

Methode I – Carbonylierung mit Ameisensäure als CO-Quelle Die erste vorgestellte Methode zeichnet sich durch eine einfache Reaktionsführung aus. Den Literaturangaben zufolge handelt es sich

Tab. 10: Methoden zur Synthese des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. Fußnoten: ^a 1 atm = 101 325 Pa; ^b nach Vorbehandlung mit konz. HNO_3 ; ^c via $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(p\text{-Toluidin})$; ^d EGME = Ethylenglykolmonomethylether = 2-Methoxyethanol = $\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$; ^e CO-Eigendruck durch thermische Zersetzung von HCOOH ; ^f Reaktionen mit kontinuierlicher CO-Gaseinleitung (p_{CO} entspricht dem äußeren Atmosphärendruck); ^g die erste Ziffer bezeichnet die eigentliche Zeit der Wärmebehandlung, anschließende Schritte finden bei Raumtemperatur statt, die Gaseinleitung erfolgt über den gesamten Zeitraum; ^h quant. = quantitativ = vollständige Umsetzung. Hochgestellte römische Zahlen an den Jahresangaben verweisen auf die in dieser Arbeit angewendeten Methoden.

Jahr	Synthesebedingungen						Lit.
	Edukt(e)	Reaktanden/Solventien	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$p_{\text{CO}}/\text{atm}^a$	t/h	Ausbeute	
1940	IrCl_3	–	> 140	200	24–48	quant. ^h	[190]
1969	$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}^b$	$\text{NaHCO}_3/\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})$	60	40	36	57 %	[191]
1972	$\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cu/EGME^d	100	80–100	12–16	70–80 %	[192]
1972	Na_3IrCl_3	$\text{NaI}, \text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})$	Reflux	1 ^f	4+40 ^g	74–78 %	[193]
1976	$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}^c$	$\text{Zn}/\text{EGME}^d(\text{H}_2\text{O})$	90	< 5	1	80–85 %	[194]
1987 ^I	$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{H-Citrat}/\text{EtOH}(\text{H}_2\text{O})$	Reflux	1 ^f	6+36 ^g	65 %	[195]
1990 ^{II}	$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	HCOOH (98%)	100	p_{auto}^e	12	quant. ^h	[196]

um eine einstufige Synthese bei moderaten Reaktionsbedingung (Temperatur und Druck), das Produkt soll quantitativ und in hinreichender Reinheit anfallen.^[196] Das hydratisierte Iridium-Trichlorid wird in konzentrierter Ameisensäure suspendiert und in einem Druckgefäß, das dem selbständig ausgebildeten Zersetzungsdruck standhält,²⁹ für 12 h bei 100 °C umgesetzt. Die Brutreaktionsgleichung lautet:



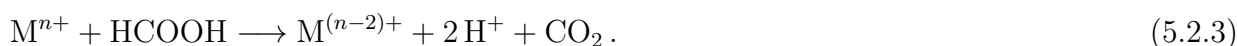
Aufgrund der geringen Löslichkeit des entstehenden Carbonyls und der Bildung von gasförmigem CO_2 wird das Gleichgewicht vollständig auf die Produktseite verschoben, was die quantitative Umsetzung erklärt. Außerdem entstehen aus dem Trichlorid größere Mengen Salzsäure.

Die CO-Quelle der Carbonylierungsreaktion stellt die im Überschuß zugegebene und gleichzeitig als Lösungsmittel fungierende Ameisensäure dar. Hierbei sind eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten zu berücksichtigen: Decarboxylierung, Decarbonylierung, Metallreduktion und Oxidation.

Reine Ameisensäure zersetzt sich unter dem katalytischen Einfluß von Edelmetallen (Ir in komplexierter Form, z. B. als $\text{IrCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ ^[197]), bereits bei Raumtemperatur, langsam in Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid (Decarboxylierung, alternativ: Dehydrogenierung):^[198]



Der entstehende Wasserstoff erweist sich hierbei als besonders aktiv (*in statu nascendi*), und bewirkt die Reduktion eines anwesenden Metalls (Metallreduktion; hier: $\text{Ir}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ir}^0$):

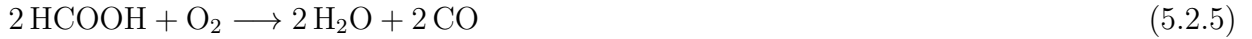


²⁹ Abgeschmolzene Quarzglasampullen, wie sie zur Synthese der intermetallischen Phasen verwendet wurden, halten dem Druck jedoch nicht stand (vgl. Abschnitt 26.1)!

Die Reaktion von Ir-Halogeniden mit Ameisensäure führt dabei intermediär zur Bildung von Halogenido-carbonylen,^[199,200] im allgemeinen können Formiate oder Metall-Carbonsäuren gebildet werden.^[201] Alternativ sind auch die Decarbonylierung (alternativ: Dehydration)



und Luft-Oxidation

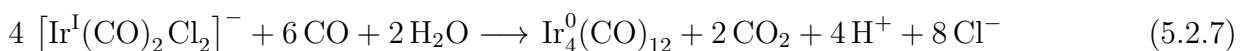


in Gegenwart von katalytisch wirksamen Edelmetallkomplexen möglich. Die Edelmetallhalogenide (z. B. $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) stellen hierbei in jedem Fall Katalysatorvorstufen dar, wobei sich das $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ als aktiv hinsichtlich aller erwähnten Reaktionen erweist und die katalytische Aktivität der Halogenide anderer Edelmetalle (z. B. die des äquivalenten Ru-Halogenidhydrats) übertrifft.^[202] Insbesondere handelt es sich bei der Decarboxylierung und Decarbonylierung von Ameisensäure um konkurrierende Reaktionen, die in Abhängigkeit von Temperatur, Ameisensäurekonzentration, Säure- (HCl) und Metall(legierungs)zusatz in unterschiedlichem Verhältnis ablaufen: höhere Ameisensäurekonzentrationen, tiefere Temperaturen und Säurezusatz erhöhen die CO-Produktion, während Metall(legierungs)zusätze die Decarboxylierung katalysieren und damit die CO_2 -Ausbeute vergrößern.^[203] Schließlich spielt Wasser eine ausgezeichnete Rolle bei der Zersetzung von Ameisensäure. Empirisch ergibt sich eine Bevorzugung der Decarbonylierung für in der Gasphase befindliche Ameisensäure, während in der flüssigen Phase die Decarboxylierung überwiegt. In Abwesenheit von Wassermolekülen ist die Decarbonylierung die bevorzugte Reaktion vor der Decarboxylierung. Die Gegenwart von Wasser erniedrigt für beide Reaktionspfade die Aktivierungsbarriere und führt faktisch zu einer Umkehrung des bevorzugten Reaktionspfades relativ zur Zersetzung in der Gasphase.^[204] Trotz der in der Summe einfach anmutenden Reaktionsgleichung (5.2.1) handelt es sich also um ein relativ komplexes Geschehen auf molekularer Ebene.

Methoden II – Carbonylierung mittels CO-Gaseinleitung Die zweite vorgestellte Methode ist ebenfalls einfach, insofern als die Reaktion bei Umgebungsdruck und vergleichbar niedrigen Temperaturen, wie in der ersten geschilderten Methode, erfolgt. Als Edukt wird ebenfalls $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, diesmal jedoch in ethanolisch-wässriger, CO-gesättigter Lösung (die Sättigung der Lösung wird durch ständige CO-Gaseinleitung erreicht).^[195] Unter mehrstündiger Refluxierung des Lösungsmittels findet, in einem ersten Schritt, die folgende Umsetzung statt:



Intermediär bilden sich dabei verschiedene weitere Halogenidocarbonylkomplexe. Die freigesetzte Salzsäure verhindert eine weitere Reaktion zum binären Iridiumcarbonyl, so daß der Lösung Dinatriumcitrat als Puffersubstanz zugesetzt wird, wodurch die Reaktion gemäß



zum Endprodukt hin fortschreitet. Das sich hierbei niederschlagende $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ kann im Falle einer Verunreinigung (z. B. durch metallisches Ir) in einem anschließenden Schritt, gemäß



aufgereinigt werden. Weitere Einzelheiten zu den verwendeten Syntheserouten und eigene Resultate werden in Abschnitt 26.1 erläutert.

5.3 Synthesen in Quarzglasampullen

Die Synthese der binären Ir–Zn-Phasen geschah routinemäßig in Quarzglasampullen, die zuvor von den glastechnischen Werkstätten des Fachbereichs Chemie mit einem Schliffkernansatz versehen wurden. Quarzglas eignet sich hierbei insbesondere aufgrund seiner ausgezeichneten chemischen Inertheit, dem gegenüber Normalglas stark ausgedehnten nutzbaren Temperaturbereich (bis zum Erweichungspunkt oberhalb von etwa 1300 °C), dem geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (der große Temperaturdifferenzen und damit z. B. schnelles Abschrecken der Proben erlaubt), sowie der allgemein einfachen Handhabbarkeit.

Vor der Verwendung der Ampullen erfolgte eine Grundreinigung in einem Bad aus isopropanolischer KOH, bei anschließender Spülung mit Aceton/Petrolether und Trocknung. Zur Entfernung oberflächlich anhaftender Wasserspuren wurden die Ampullen unmittelbar vor ihrer Befüllung an einer kombinierten Hochvakuum-/Schutzgasanlage zweifach ausgeheizt, wobei ein Erdgas/Sauerstoff-Gebläsebrenner mit gerade nicht mehr leuchtender Flamme zum Einsatz kam. Das Ausheizen und die zwischenzeitliche Abkühlung erfolgte unter dem angelegten dynamischen Vakuum einer Drehschieberölpumpe ($p_{\min} \approx 10^{-5}$ mbar). Nach Einwaage der Elemente wurde die Ampulle im Schutzgasgegenstrom von der Anlage abgenommen, mittels eines langhalsigen Trichters befüllt (um störende Anhaftungen von Metallpulver an der Abschmelzstelle auszuschließen) und nach dem erneuten Befestigen an der Hochvakuum-/Schutzgasanlage abwechselnd und mehrfach hintereinander evakuiert und mit Schutzgas beschickt. Als Schutzgase kamen Argon oder Stickstoff zum Einsatz. Im letzten Schritt wurde die Ampulle über einen Zeitraum von 20 bis 40 min evakuiert und mit minimal erreichbarem Innendruck abgenommen. Um den Unterdruck für die Dauer des Abschmelzens zu halten, kamen spezielle Übergangsstücke zum Einsatz. Das Abschmelzen erfolgte an einem Erdgas/Sauerstoff-Gebläsebrenner, und führte zu gasdicht verschlossenen Ampullen von einiger Zentimeter Länge (im Mittel ≈ 6 cm). Hierbei war besonders darauf zu achten, daß eingefülltes Zn nicht bereits in Teilen durch die Hitze des Brenners verdampft wurde, was sich durch die Anwesenheit eines Metallspiegels ober- und unterhalb der Abschmelzstelle zu erkennen gibt. Dies bedingt eine Mindestlänge der Quarzglasampulle von etwa 2 cm. Um andererseits spätere Probleme durch evtl. vorhandene Temperaturgradienten bei der Synthese in Röhrenöfen zu vermeiden, sollte die Ampullenlänge aber grundsätzlich nicht zu lang gewählt werden. Alternativ empfiehlt es sich einen vorhandenen Temperaturgradienten dadurch auszunutzen, daß die Ampulle so positioniert wird, daß sich das umzusetzende Elementgemenge an der kältesten Stelle innerhalb der abgeschlossenen Ampulle befindet, damit das flüchtigere Zn an keiner anderen Stelle kondensieren kann und damit der Reaktion entzogen wird. In Fällen, in denen dieser Aspekt von besonderer Wichtigkeit erscheint, kann das zugängliche Ampullenvolumen durch Einfügen eines Ampullenendes mit entsprechend geringerem Durchmesser und gemeinsamen Abschmelzens auf ein Minimum verringert werden.

5.4 Synthesen in Metalltiegeln

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Synthesen in Stahl-, Molybdän und Tantaliegeln durchgeführt, wobei sich letztere (z. T. mit einem zusätzlichen Einsatz aus Glaskohlenstoff) als beste Wahl

erwiesen. Die Einzelheiten finden sich bei der Besprechung der Präparation der ternären Ir–Mg–Zn-Phasen (siehe z. B. Abschnitt 5.7) und speziell im Abschnitt zur Synthese des Ir(Mg,Zn)₃ (Abschnitt 23.1.1).

5.5 Synthesen nach der pseudo-isopiesticen Methode

Einleitung Die bisher vorgestellten Vorgehensweisen ergänzend, erfolgte die Synthese intermetallischen Phasen außerdem nach der pseudo-isopiesticen Methode, die vom präparativen Standpunkt als eine technisch ausgereifere Form der direkten chemischen Umsetzung der Elemente in Quarzglasampullen angesehen werden kann. Es handelt sich allerdings nicht um eine bloße Erweiterung der präparativen Möglichkeiten, sondern vielmehr um eine Methode, welche die experimentelle Bestimmung thermodynamischer Parameter zum Ziel hat.

Prinzip Ausgangspunkt der Erläuterungen bildet ein inverses Experiment (A): In drei separaten geschlossenen Systemen (Indizes 1 bis 3; keine Materie-, wohl aber Energieflüsse in das System und hinaus möglich) befinden sich massengleiche Probenkörper binärer Ir–Zn-Legierungen, die sich nur in ihrem Ir-Stoffmengenanteil χ_{Ir} voneinander unterscheiden (in Pfeilrichtung zunehmend; symbolisch: Zunahme der Schraffurdichte). Für eine vorgegebene, gleiche Temperatur T aller Behälter bildet sich in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt der Probenkörper über diesen ein spezifischer, jeweils unterschiedlicher Zn-Dampfdruck p aus. Der Zn-Partialdruck ist hierbei über der Zn-reichsten Probe am größten (p_1) um mit zunehmenden Ir-Gehalt abzunehmen (symbolisch: Abnahme des Grauantteils/der Symbolgrößen). Das Prinzip der pseudo-isopiesticen Methode ergibt sich aus der Fragestellung: „Was ist zu tun, um den Zn-Partialdruck in den gezeigten drei Systemen einander anzugleichen, z. B. auf den Druck p_2 des mittleren Systems?“ Die Antwort illustriert der zweite Teil der Skizze (B): Um in allen drei Systemen den gleichen Zn-Dampfdruck zu erhalten, muß die Temperatur T_1 der Zn-reicheren Probe erniedrigt und die Temperatur T_3 der Ir-reicheren Probe erhöht werden. Der Übergang zu dem in Abb. 15 gezeigten experimentellen Aufbau ist trivial: (i) Aufgrund des gleichen Zn-Dampfdrucks können alle Einzelsysteme zu einem Gesamtsystem zusammengefasst werden; (ii) der einheitliche Zn-Dampfdruck im Gesamtsystem wird durch die Wahl der Zn-Reservoirtemperatur bestimmt; (iii) alle Probenkörper bestehen aus elementarem Ir und befinden sich in einem äußeren Temperaturgradienten, mit der Reservoirtemperatur als globalem Minimum; (iv) die Umsetzung erfolgt bis zur Gleichgewichtseinstellung: d. h. der Zn-Zersetzungsampfdruck der Legierung, bei der jeweiligen Probenpositionierung entspricht genau dem Zn-Partialdruck im System.

Der durch das Experiment überstrichene Bereich des binären Zustandsdiagramms kann vor Versuchsbeginn annähernd durch die Wahl von Reservoirtemperatur, Temperaturgradient und Probenpositionierung im Temperaturgradienten bestimmt werden.

Eine Übersicht über die theoretischen Grundlagen und die praktische Anwendung der isopiesticen Methode geben [205], [206] und [207].

Aufbau des Reaktors Abb. 15 zeigt den Aufbau des für die pseudo-isopiesticen Experimente verwendeten Reaktors. Der gesamte Reaktor besteht aus Quarzglas. Der innere Kern des Reaktors

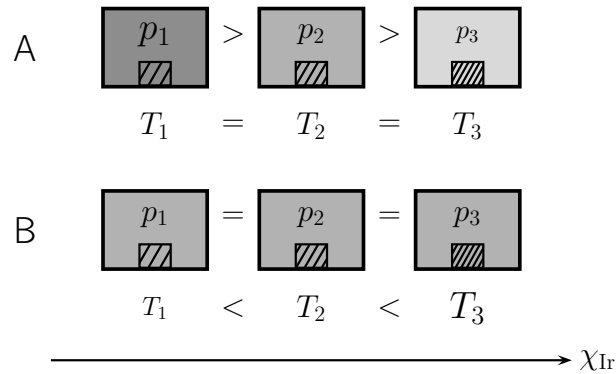


Abb. 14: Prinzip der pseudo-isopiestischen Methode (Erläuterungen im Text).

besteht aus einem breiten, einseitig abgeschlossenen Rohrstück, das als Auffanggefäß (Reservoir) für das eingesetzte Zn dient, und einem schmalen, daran angesetzten Rohrstück, das als Halterung für die Probenziegel fungiert. Eine Verengung zwischen beiden Teilstücken des rohrförmigen Einsatzes verhindert hierbei ein Durchrutschen der Probenziegel, eine seitliche Öffnung über beinahe die gesamte Einsatzseite ermöglicht das Beschicken des Reservoirs mit Zn ebenso wie das Einfüllen und Herausnehmen der Probenziegel. Die einzelnen Probenziegel (Höhe: $\approx 2,5$ cm) wurden hierzu locker übereinander gestapelt; die rauhen und unregelmäßigen Schnittkanten, sowie die abgerundeten Böden garantierten ausreichenden Kontakt zur umgebenden Atmosphäre. Außerdem enthält der Aufbau eine röhrenförmige Halterung für das Leitrohr, das zur Führung des während der Reaktion zur Temperaturkontrolle verwendeten Thermoelements dient (Abb. 15 A). Nach dem Befüllen des Reservoirs mit Zn-Granalien und der Probenziegel mit Stücken der Ir-Folie³⁰ und dem Einfüllen der Probenziegel in den Reaktoreinsatz (= Probenhalter) wird dieser zusammen mit dem in seiner Halterung verankerten Leitrohr in ein entsprechend dimensioniertes, einseitig verschlossenes Quarzglasrohr eingesetzt (Abb. 15 B). Um mechanische Belastungen des Rohrbodens zu vermindern, wird zwischen diesem und dem Boden des Reaktoreinsatzes ein Stück Quarzglaswolle gegeben. Das Leitrohr ist mit einer entsprechenden Durchführung nach Außen an einen passenden Abschluß angesetzt, der einen, zunächst mechanischen, Verschluss der Reaktorkammer bewirkt. Den Aufbau des vollständig zusammengesetzten Reaktors zeigt Abb. 15 C.

Vorbereitung des Reaktors Die Apparatur wurde vor dem eigentlichen Experiment wie in Abb. 15 gezeigt zusammengesetzt und gereinigt. Dazu wurde eine Mischung aus fünf Teilen konzentrierter Flußsäure ($\beta_{\text{HF}} = 0,48$), 30 Teilen konzentrierter Salpetersäure ($\beta_{\text{HNO}_3} = 0,37$) und 65 Teilen destillierten Wassers, bezüglich der relativen Volumina vor dem Mischen, verwendet. Die zusammengesetzte Apparatur wurde damit befüllt, so daß alle später gegenüber dem Zn-Dampf exponierten Oberflächen damit in Kontakt standen. Die Einwirkzeit betrug ungefähr eine Stunde. Anschließend wurde die Apparatur nacheinander jeweils mehrmals und in der Folge mit Wasser, destilliertem Wasser und Aceton (pro analysi) gespült. Danach wurden für alle weiteren Schritte ungepuderte Einweghandschuhe verwendet. Die umgedrehte Apparatur wurde zwei Stunden

³⁰Ir-Folie wurde hier der Vorzug vor Ir-Pulver gegeben, da keine statische Aufladung zu befürchten ist und die Handhabung allgemein (beim Wägen, beim Abschmelzen des Reaktors etc.) einfacher ist. Gleichzeitig darf die Probenform nicht zu kompakt gewählt werden, da sich dadurch längere Zeiten für die Gleichgewichtseinstellung ergeben (vgl. Abschnitt 25).

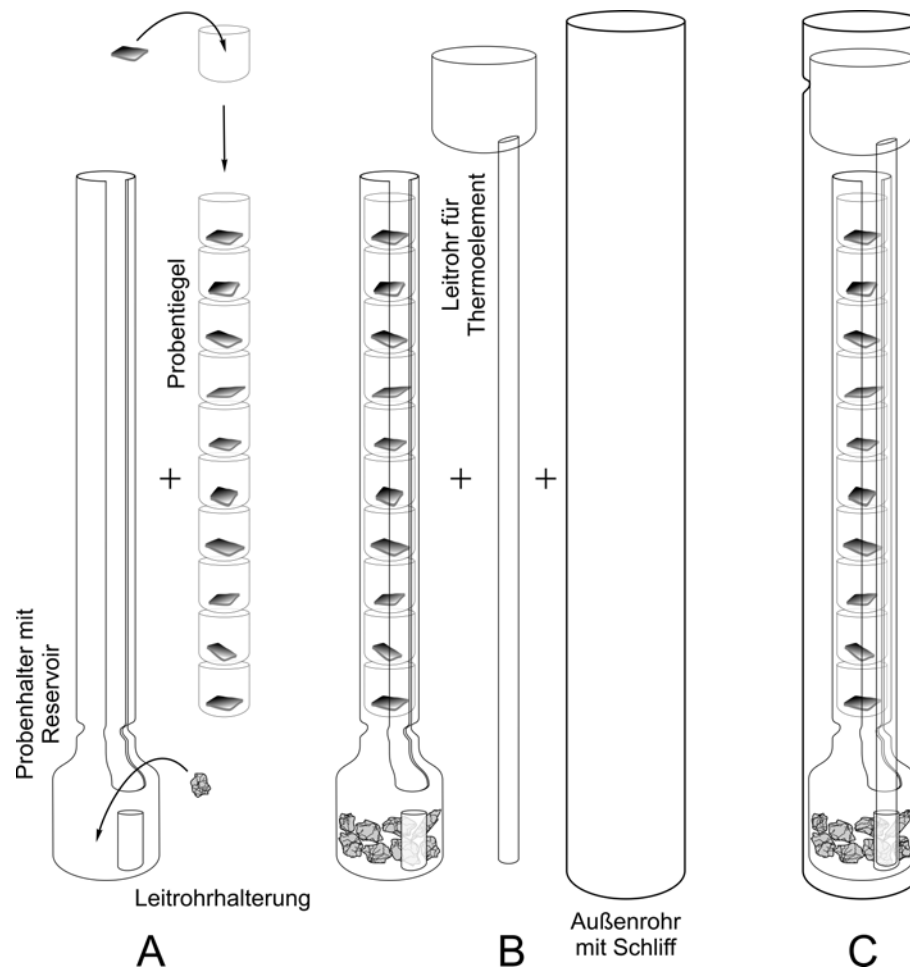


Abb. 15: Aufbau des Reaktors zur Synthese nach der pseudo-isopiestic Methode (Erläuterungen im Text).

unter Umgebungsbedingungen vorgetrocknet und anschließend am dynamischen Vakuum einer Drehschieberölpumpe ($p \approx 10^{-3}$ mbar) in einem widerstandsbeheizten Röhrenofen ausgeheizt (1 h bei 1000°C). Die intensive Reinigung der Oberflächen soll verhindern, daß andere Substanzen, als die eingesetzten Elemente, die Ergebnisse des Experimentes verfälschen können, indem sie z. B. den chemischen Transport einer Komponente bewirken, oder eine unzureichende Gleichgewichtseinstellung verursachen. Aus dem letztgenannten Grund wird das eingesetzte Zn (Zn shot, tear drop; 99,999+%, Alfa) unter Schutzgasatmosphäre jeweils frisch über Mineralwolle filtriert, um die Ausbildung einer auf der Zn-Schmelze aufliegenden Oxidhaut zu verhindern, die ihrerseits den Dampfdruck über dem geschmolzenen Zn beeinflusst, mit unmittelbaren Auswirkungen auf die Aussagekraft des gesamten Experimentes.

Ist der Reaktor, wie in Abb. 15 C gezeigt, befüllt und zusammengesetzt worden, wird das äußere Quarzglasrohr über einen Schliffverschluß an eine Hochvakuumanlage angeschlossen und evakuiert, bevor es unterhalb des Schliffverschlusses und im dynamischen Vakuum einer Diffusionsölpumpe mit dem Abschlußstück der Leitrohrhalterung gasdicht verschmolzen wird. Der in Abb. 15 C gezeigte Aufbau besaß eine Länge von etwa 60 cm bei einem Durchmesser von etwa 4 cm.

Nach Entfernen des Schliffansatzes und Prüfung der Dichtheit durch ein Hochfrequenz-Vakuumprüfgerät (sichtbare Gasentladung) wurde der Reaktor mittels einer Drahtschlinge in einen Ver-

tikalröhrenofen eingehängt. Zur Unterbindung des Kamineffekts wurde die Öffnung durch eine aufgelegte Keramikplatte verschlossen.

Auswertung des Experimentes Die eingesetzte Menge an Iridium vor, sowie der Anteil des aus der Gasphase aufgenommenen Zinks nach der Durchführung des Experimentes wurden jeweils durch Differenzwägungen der Probentiegel ermittelt. Der hierbei anzusetzende Fehler dürfte $\pm 0,5$ mg nicht übersteigen. Zur Berechnung des Stoffmengenanteils der jeweiligen Proben wird angenommen, daß allein die Aufnahme von Zink für die Gewichtszunahme während des Experimentes ursächlich ist. Dann ergibt sich die Masse an Zink einfach durch die Differenzwägung der Probentiegel

$$m_{\text{Zn}} = m_{\text{IrZn}_x} - m_{\text{Ir}} \quad (5.5.1)$$

und der Zn-Stoffmengenanteil x_{Zn} berechnet sich zu

$$x_{\text{Zn}} = \frac{n_{\text{Zn}}}{n_{\text{Ir}} + n_{\text{Zn}}} = \frac{m_{\text{IrZn}_x} - m_{\text{Ir}}}{M_{\text{Zn}} \left(\frac{m_{\text{Ir}}}{M_{\text{Ir}}} + \frac{m_{\text{IrZn}_x} - m_{\text{Ir}}}{M_{\text{Zn}}} \right)} \quad (5.5.2)$$

Die Ausmessung des tatsächlichen Temperaturgradienten erfolgt durch kontinuierliche Bewegung eines gegen die Schwerkraft aufgehängten Thermoelements bei gleichzeitiger Aufzeichnung der Temperaturkurve mittels eines x - t -Schreibers. Die Geschwindigkeit des Schrittmotors muß hierbei unter Rücksichtnahme auf die zur thermischen Gleichgewichtseinstellung der Probe mit dem Thermoelement benötigte Zeit gewählt werden.

Beschränkungen der Methode ergeben sich primär durch den begrenzten Flüssigkeitsbereich der flüchtigen Komponente, hier des flüssigen Zinks. Die Reservoirtemperatur muß hinreichend über dem Schmelzpunkt des Zinks liegen, um einen während des ganzen Experimentes stabilen Zinkpartialdruck zu gewährleisten, und muß den Siedepunkt des Zinks hinreichend unterschreiten, damit noch von einem Gleichgewichtsdampfdruck gesprochen werden kann (d.h. es muß zwingend ein Rest an flüssiger Phase vorhanden sein). Eine weitere Einschränkung ist hinsichtlich der Genauigkeit gegeben, mit welcher die Phasengrenzlinien im untersuchten Bereich des Zustandsdiagramms bestimmt werden können. Um einen für die Dauer des Experimenten zeitlich stabilen Temperaturgradienten zu erzeugen, sollte der Gradient betragsmäßig gering sein. Ein stabiler Temperaturgradient läßt sich gewöhnlicherweise mit zwei unabhängig voneinander einstellbaren Heizspulen herstellen.

Der minimale Abstand zweier aufeinanderfolgender Tiegel wird bei gegebenem Temperaturgradienten durch die Genauigkeit der Temperaturmessung bestimmt. Diese erfolgt mehrmals während eines Experimentes (z. B. zu Beginn, in regelmäßigen Abständen dazwischen, zum Ende eines Experiments) durch kontinuierliche Bewegung des Thermoelements (z. B. 1 cm/min) entlang des Führungsrohrs und gleichzeitige graphische Aufzeichnung der Temperaturkurve.

Zudem gebietet schon die effiziente Nutzung des eingesetzten Edelmetalles eine Anordnung, bei der sich aufeinanderfolgende Tiegel hinreichend bezüglich der einwirkenden Temperatur voneinander unterscheiden. Aus praktischen Erwägungen stehen zunächst auch nur wenige unterschiedliche Tiegelgrößen zur Verfügung. Insofern durch die übrigen Bauteile die Gesamtlänge des

Aufbaus vorgegeben ist, ist auch die maximale Anzahl an einzelnen Reaktionsgefäßen limitiert. Die Ausdehnung des durch das Experiment überstrichenen Bereiches im Zustandsdiagramm lässt sich dann zwar durch die Steilheit des Gradienten verändern; eine zunehmende Steilheit geht allerdings in der Regel mit einer erhöhten zeitlichen Instabilität des Temperaturgradienten einher. Die Wahl eines optimalen Parametersatzes ist daher stets ein Kompromiß.

Die Apparatur besteht aus einer Reihe einzelner Tiegel, die sich übereinander gestapelt in einem geschlossenen Rohr befinden, welches seinerseits in einem vertikalen Röhrenofen einem Temperaturgradienten ausgesetzt wird. Die Tiegel enthalten jeweils etwa gleiche Mengen der reinen, weniger flüchtigen Komponente A in einer geeigneten Form, während der untere Rohrabschluss den Auffangbehälter (das Reservoir) für die reine, leichtflüchtigere Komponente B bildet. Nach dem gasdichten Versiegeln des äußeren Rohres wird das Reservoir und die darin enthaltene Substanz auf eine hinreichend hohe Temperatur oberhalb ihres Schmelzpunktes gebracht, so daß sich über der verbleibenden flüssigen Phase ein für die Dauer des Experimentes stabiler Dampfdruck aufbaut. Die in den Tiegeln oberhalb des Reservoirs befindlichen Proben sind zu Beginn nicht im Gleichgewicht mit der umgebenden Gasphase und nehmen, entsprechend ihrer Lage im Temperaturgradienten, unterschiedliche Mengen der flüchtigen Komponente unter Reaktion zu binären Phasen auf. Dabei durchläuft jede Probe zunächst die Phasenabfolge in Richtung von der reinen Phase A zur reinen Phase B , bis für die jeweils gegebene Probentemperatur der B -Partialdruck über der bis dahin entstandenen binären Phase den durch die Reservoirtemperatur vorgegebenen Partialdruck erreicht. Das System befindet sich dann im Gleichgewicht.

Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, sobald im geschlossenen System der Dampfdruck des Zinks über den jeweils gebildeten binären Phasen dem Dampfdruck des reinen Zinks entspricht:

$$p_{\text{Zn}}(T_{\text{P}}) = p_{\text{Zn}}^{\circ}(T_{\text{R}}). \quad (5.5.3)$$

Um die Dampfdruckwerte des reinen Zinks für die unterschiedlichen im Experiment verwendeten Temperaturen zu berechnen, wurde auf die, über den gesamten flüssigen Bereich gültige, Interpolationsformel

$$\lg p_{\text{Zn}} = -6680 \frac{1}{T} - 1,27 \lg T + 9,56 \quad [p_{\text{Zn}}] = \text{bar} \quad (5.5.4)$$

zurückgegriffen. [208](aus [209]) Damit kann die thermodynamische Aktivität des Zinks für jede Probe bei der entsprechenden Probentemperatur berechnet werden

$$a_{\text{Zn}} = \frac{p_{\text{Zn}}(T_{\text{P}})}{p_{\text{Zn}}^{\circ}(T_{\text{P}})} = \frac{p_{\text{Zn}}^{\circ}(T_{\text{R}})}{p_{\text{Zn}}^{\circ}(T_{\text{P}})} \quad (5.5.5)$$

Die erhaltenen Aktivitäten erlauben nun die Berechnung der freien Enthalpie

$$\Delta G^{\circ} = -nRT \ln a_{\text{Zn}} \quad (5.5.6)$$

und unter Zuhilfenahme der integrierten Form der *Gibbs-Helmholtzschen* Gleichung auch die Berechnung der Enthalpie

$$\ln \frac{a_{\text{Zn}}(T_2)}{a_{\text{Zn}}(T_1)} = \ln a_{\text{Zn}}(T_2) - \ln a_{\text{Zn}}(T_1) = \frac{\Delta H_{\text{Zn}}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5.5.7)$$

Schließlich kann auch die Entropie durch Einsetzen der bisher erhaltenen Werte für die freie Enthalpie und die Enthalpie in die *Gibbsche* Gleichung

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (5.5.8)$$

ermittelt werden. Damit sind, eine ausreichende Datengrundlage vorausgesetzt, die wesentlichen thermodynamischen Zustandsgrößen aus nach der pseudo-isopiestic Methode vorgenommenen Messungen bestimmbar (vgl. hierzu [206]). Die Ergebnisse der mit Ir und Zn durchgeführten pseudo-isopiestic Experimente werden in Abschnitt 25 diskutiert.

5.6 Umsetzungen mit Iridium in Form aufgedampfter Metallfilme

Einleitung Es ist eine Faustregel der präparativen Festkörperchemie, daß die Reaktivität der eingesetzten Edukte ganz wesentlich durch ihren Zerteilungsgrad bestimmt wird. Insbesondere beobachtet man im allgemeinen eine Steigerung der Reaktivität durch Erhöhung des Zerteilungsgrades einer Substanz.

Aktiviere Edukte In Gemengen grobstückiger Edukte ist die Gesamtoberfläche sehr viel kleiner als für gleiche Volumina feinpulvriger Ausgangsstoffe. Auch die gegenseitige Durchmischung und die für den Ablauf einer Reaktion maßgebliche Kontaktfläche ist geringer. Geht daher der eigentlichen Umsetzung ein den Zerteilungsgrad eines Edukts erhöhender Präparationsschritt voraus, spricht man von einer *Aktivierung* dieses Stoffes. Insbesondere Umsetzungen, bei denen die beteiligten Komponenten auch während der Reaktion im festen Zustand vorliegen und deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt durch den, von den Diffusionsraten der Reaktanden abhängigen, Stofftransport charakterisiert wird, profitieren vom Einsatz aktivierter Edukte.

Vorteile einer aktivierten Form des Iridiums Auch die chemische Inertheit des Iridiums sollte mit zunehmender Erhöhung des Zerteilungsgrades immer besser überwindbar sein. Dies erlaubte die zur Herstellung der bekannten Phasen notwendigen Temperaturen und Reaktionszeiten zu vermindern und verkürzen. Eine weitere Motivation liegt aber vor allem auch in der Möglichkeit begründet, bislang unbekannte und unter Umständen nur auf diese Weise zugängliche, *metastabile* Phasen erstmals darstellen zu können.

Möglichkeiten zur Aktivierung der Metalle allgemein Zur Erzeugung feinstverteilter, „aktivierter“ Metalle existieren vielfältige präparative Methoden, die prinzipiell auch auf elementares Iridium anwendbar sind. Insbesondere durch die Katalyseforschung sind umfangreiche Protokolle erarbeitet worden um das Element in reiner Form oder geträgert feinstverteilt abzuscheiden.

Möglichkeiten zur Aktivierung des Iridiums Eine mögliche Vorgehensweise ist die Abscheidung des Metalls aus der Gasphase. Dazu ließe sich zwar prinzipiell Iridium direkt verdampfen³¹, über

³¹z. B. mittels einer Methode nach Art der, vorwiegend zur Dampfdruckbestimmung Anwendung findenden, Knudsen-Effusionszelle,^[210] oder durch Ionenstrahl- bzw. Magnetron-Zerstäubung^[211] eines Ir-Targets.

die Gasphase transportieren und abscheiden. Bemessen am technischen Aufwand, der sich aus der hohen Siedetemperatur des Metalls ergibt, scheidet diese Methode im Rahmen dieser Arbeit allerdings aus. Es ist auch seit langem bekannt, daß sich neben den Iridiumhalogeniden auch einige molekulare Verbindungen des Iridiums, wie beispielsweise der in Abb. 16 gezeigte Cyclopentadienyl-cyclooctadien Komplex des einwertigen Iridiums, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von einigen hundert Grad Celsius irreversibel unter Abscheidung des Metalls zersetzen lassen.^[212-214] Gleiches beobachtet man für die Carbonylverbindung $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ und ihren

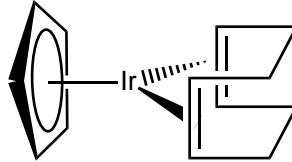


Abb. 16: Strukturformel des Cyclopentadienyl-1,5-cyclooctadien-Iridium(I).

oberhalb von 210 °C im wesentlichen irreversibel verlaufenden Zerfall gemäß



unter Bildung eines Metallspiegels. Ähnliches Verhalten zeigen binäre Metallcarbonyle im allgemeinen, zum Teil auch in reversibler Reaktion, wobei das bekannteste und bedeutendste Beispiel hierfür die großtechnische Reinstdarstellung von elementarem Nickel durch das Mond-Langer-Verfahren sein dürfte.^[170]

Iridiumcarbonyle, zu denen neben dem Tetrairidium-dodekacarbonyl $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ auch noch das Diiridium-oktacobonyl³² $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ und das Hexairidium-hexadecacarbonyl $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ zählen, sind seit Beginn der 40er Jahre des 20. Jahrhunderts bekannt.^[190]

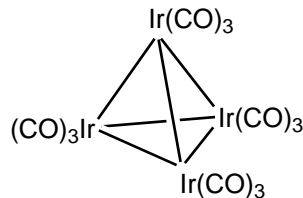


Abb. 17: Strukturformel des Tetrairidium-Dodekacarbonyls $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12} = \{\text{Ir}(\text{CO})_3\}_4$. An das von vier Iridium-Atomen gebildete Tetraeder koordinieren je Iridium-Atom drei terminale Carbonylliganden. Die Anordnung der Carbonylliganden entspricht einem Kuboktaeder.^[215]

Die Abscheidung in Form eines Metallspiegels stellt insofern eine Aktivierung des Metalls dar, als sich bei geeigneter Dosierung Schichten von einheitlicher, wenige Nanometer messender Dicke d erzeugen lassen. Die Schichtdicke ist daher eine für dünne Filme charakteristische und zusätzlich zu den die Phasenstabilität bestimmenden Zustandsgrößen Stoffmenge n , Temperatur T oder Druck p experimentell variierbare Größe.

Das Volumen, welches nach der Abscheidung vom Metall eingenommen wird, ergibt sich aus dem Gesamtvolumen der verschlossenen Ampulle abzüglich des nach der Abscheidung verbliebenen Gasraums

$$V_{\text{Metall}} = V_{\text{Ampulle}} - V_{\text{Gasraum}} \quad (5.6.2)$$

³²mittels Matrixisolationstechnik unterhalb 40 K nachgewiesen.^[170]

Die Berechnung der Schichtdicke d erfolgt für die idealisierte geometrische Form einer von zwei Halbkugeln abgeschlossenen zylindrischen Ampulle mit Innenradius r und Länge l . Unter der Annahme einer homogenen Verteilung des Metalls ist die Form des Gasraums kongruent zu der des durch die Ampulle eingeschlossenen Volumens, wobei sich der Radius einfach um die Schichtdicke verringert.

$$\underbrace{\frac{m_{\text{Ir}}}{\varrho_{\text{Ir}}}}_{V_{\text{Metall}}} = \underbrace{\left(\frac{4}{3} \pi r^3 + \pi r^2 l \right)}_{V_{\text{Ampulle}}} - \underbrace{\left(\frac{4}{3} \pi (r-d)^3 + \pi (r-d)^2 l \right)}_{V_{\text{Gasraum}}} \quad (5.6.3)$$

Durch algebraische Umformungen insbesondere der Zusammenfassung von Termen gleichen Grades erhält man als Ergebnis ein Polynom dritten Grades in d in allgemeiner Form

$$m_{\text{Ir}} = \frac{4}{3} \pi \varrho_{\text{Ir}} \left[d^3 + \left(-\frac{3}{4} l - 3r \right) d^2 + \left(\frac{3}{2} r l + 3r^2 \right) d \right] \quad (5.6.4)$$

Will man die Schichtdicke durch die Einwaage einer definierten Masse m_{Ir} des Metalls (in Form des Metallcarbonyls) gezielt einstellen, muß man die kubische Gl. 5.6.4 nach der Schichtdicke d auflösen. Jede Polynomgleichung ungeraden Grades hat mindestens eine reelle Lösung und die Lösungen kubischer Gleichungen lassen sich prinzipiell, wenn auch einigermaßen umständlich, noch in analytisch geschlossener Form darstellen (Cardanische Formeln). Im konkreten Fall wurden Ampulleninnenradius und -länge konstant gehalten ($r = 0,3 \text{ cm}$, $l = 8,5(5) \text{ cm}$) und eine Dichte des Iridiums von $\varrho_{\text{Ir}}(20^\circ\text{C}) = 22,65 \text{ g/cm}^{-3}$ angenommen. Damit ergeben sich die in Tab. 11 angegebenen Werte für die zur Erreichung einer vorgegebenen Schichtdicke d notwendige Masse reinen Iridiums m_{Ir} bzw. die zu ihrer Erzeugung durch thermische Zersetzung benötigte Einwaage an Tetrairidiumdodekacarbonyl $m_{\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}}$. Die Umrechnung erfolgt nach

$$\omega_{\text{Ir}} = \frac{m_{\text{Ir}}}{m_{\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}}} = \frac{4 M_{\text{Ir}}}{M_{\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}}} \approx 0,696 \quad (5.6.5)$$

Im Schichtdickenbereich $1 \text{ nm} < d < 1 \mu\text{m}$ ist der funktionale Zusammenhang zwischen den Größen d und m_i im wesentlichen linear und kann mit

$$\frac{d}{\text{nm}} \approx 25,742 \frac{m_{\text{Ir}}}{\text{mg}} \approx 17,912 \frac{m_{\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}}}{\text{mg}} \quad (5.6.6)$$

in sehr guter Näherung wiedergegeben werden. Über einige optische und mechanische Eigenschaften, sowie praktische Anwendungen dünner Schichten metallischen Iridiums auf einem vorbehandelten Kieselglassubstrat berichtet [216].

Ein Vorteil der Verwendung von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ als Quelle für elementares Ir liegt in dessen niedriger, deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Zn liegender Zersetzungstemperatur begründet, bei der sich gut ausgebildete Metallspiegel, mit einer im Bereich von Nanometern liegender Dicke, erzeugen lassen. Auf die aktivierte Form des hierbei entstehenden Metalls wurde bereits hingewiesen. In dieser Form sollten Umsetzungen mit Zn-Dampf bereits bei sehr viel geringeren Temperaturen zur Bildung der intermetallischen Phasen führen und möglicherweise auch die Synthese metastabiler zinkreicher Phasen ermöglichen, die auf dem herkömmlichem Wege der Probenpräparation nicht zu erhalten sind. Eine weitere Möglichkeit bestünde in der formkontrollierten Synthese der binären Legierungen, sofern über das Einstellen der Schichtdicke des Ir-Spiegels eine Steuerung der Größe der daraus entstehenden Legierungspartikel gelänge.

Tab. 11: Theoretische Schichtdicken d für eine Ampulle mit idealisierten geometrischen Verhältnissen ($r = 0,3$ cm, $l = 8,5(5)$ cm) und eine Schicht aus reinem Ir-Metall mit gleicher Dichte $\rho_{\text{Ir}}(20^\circ\text{C}) = 22,65$ g/cm⁻³, wie in der Volumenphase; berechnet nach Gl. (5.6.4).

d/nm	m_{Ir}/mg	$m_{\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}}/\text{mg}$
1	0,039	0,056
10	0,389	0,558
50	1,943	2,792
100	3,885	5,584
200	7,770	11,167
300	11,655	16,750
400	15,540	22,333
500	19,424	27,916
600	23,309	33,498
700	27,193	39,081
800	31,077	44,663
900	34,961	50,245
1000	38,845	55,826

Ein weiterer Vorteil der Arbeit mit $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ als Quelle für elementares Ir liegt in seiner höheren Molmasse und niedrigeren Dichte begründet. Für in metallischer Form vorliegendes Iridium, das neben Osmium, die größtmögliche Dichte aller chemischen Elemente besitzt, ist der Fehler bei der Einwaage kleiner Mengen bezüglich aller anderer Elemente maximal. Die Menge von 100 mg Ir einer Dichte $\rho_{\text{Ir}} = 22,65$ g/cm³ nimmt ein Volumen von 4,42 mm³ ein. Dieselbe Masse reinen Ir ist in 143,7 mg des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ enthalten, das bei einer Dichte von $\rho_{\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}} = 4,01$ g/cm³[215] ein etwa achtmal größeres Volumen von 35,84 mm³ einnimmt.

Damit es zu den in Abb. 321 dokumentierten Interferenzerscheinungen kommen kann, muß die Schichtdicke von ihrer Dimension in etwa dem Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes entsprechen, d. h. im Nanometerbereich angesiedelt sein.

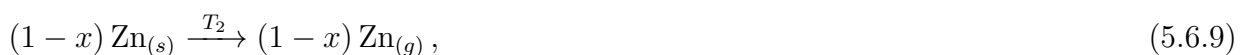
Reaktionsführung Die Umsetzung von Tetrairidiumdodekacarbonyl mit Zink erfolgt nach der Bruttoreaktionsgleichung



wobei neben der binären intermetallischen Phase gewünschter Zusammensetzung nur noch gasförmiges Kohlenstoffmonoxid entsteht. Um die Abscheidung des Metallfilms gezielt zu steuern wird eine schrittweise Reaktionsführung befolgt. Die einzelnen Reaktionsschritte bestehen aus der Erzeugung des Ir-Metallfilms durch *thermische Zersetzung des Carbonyls*



der anschließenden *Koabscheidung von metallischem Zn*



sowie der *Reaktion der metallischen Komponenten zur intermetallischen Phase*



jeweils bei optimierten Reaktionstemperaturen T_i für jeden einzelnen Schritt i der Umsetzung. Eine Schemazeichnung der praktischen Reaktionsführung zeigt Abb. 18.

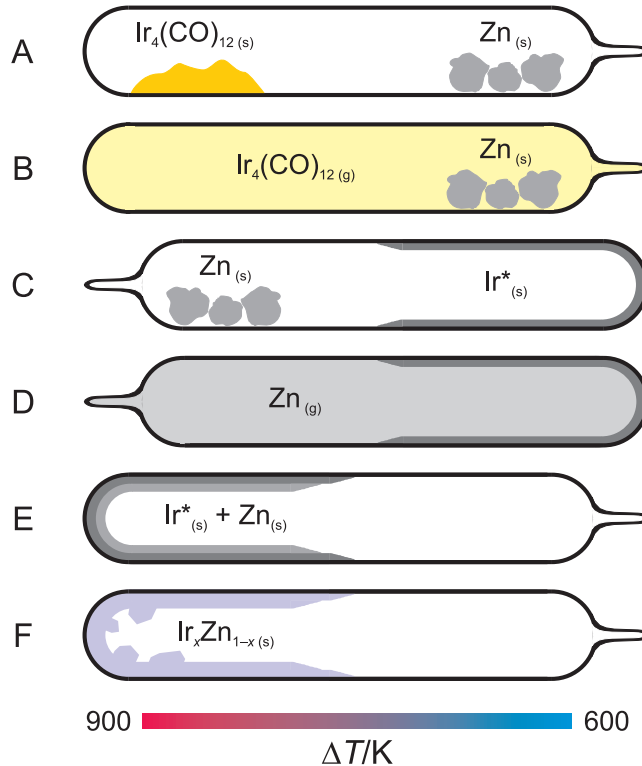


Abb. 18: Schematische Darstellung der Experimente zur Synthese binärer Ir-Zn-Phasen aus den sequentiell abgeschiedenen dünnen Filmen der Metalle (Erläuterung im Text).

Die Umsetzungen erfolgen praktisch im geschlossenen System einer Quarzglasampulle, die mit den räumlich separierten Edukten $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ und elementarem Zn beschickt ist (A). Die Umsetzung beginnt mit der Verdampfung des Iridiumcarbonyls (Abb. 18 A→B, T_1), welches zunächst den Gasraum ausfüllt (B), um sich allmählich an der heißen Innenwand der Ampulle unter Zurücklassung eines Metallspiegels zu zersetzen (C). Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, daß sich das $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ zersetzt, das Zn aber noch nicht verdampft. Ein ungefähr gültiger Temperaturgradient ist am unteren Ende der Abbildung dargestellt. In einem anschließenden Schritt wird auch das Zn verdampft (C→D, T_2), und über die Gasphase (D) auf das bereits abgeschiedene Ir kondensiert (E). Die derart kokondensierten Metalle reagieren in einer abschließenden Wärmebehandlung zur binären intermetallischen Phase (E→F, T_3); unter günstigsten Umständen unter Bildung von Einkristallen (F).

5.7 Synthese ternärer Substitutionsvarianten

Die Synthese ternärer Substitutionsvarianten erfordert im Regelfall spezielle und oftmals auch auf den Einzelfall abgestimmte Präparationsmethoden. Die Diskussion experimenteller Resultate an dieser Stelle vorwegnehmend, sind nachfolgend einige Details zu praktisch unternomme-

nen Syntheseversuchen wiedergegeben. Experimentelle Details der erfolgreichen Synthese einzelner ternärer Substitutionsphasen werden in den Abschnitten 13.1.2 ($\text{Ir}_{7+7\delta}(\text{Mg,Zn})_{97-11\delta}$), 16.1 ($\text{Ir}_{13}(\text{Mg,Zn})_{56}$) und 23.1.1 ($\text{Ir}(\text{Mg,Zn})_3$) beschrieben.

Syntheseversuche in carbonisierten Quarzglasampullen Da einerseits Quarzglasampullen geschmolzenem Magnesium keinen Widerstand entgegenzusetzen haben, es aber andererseits wohlbekannt ist, daß man binäre Magnesiumlegierungen in Tiegeln aus Glaskohlenstoff aufschmelzen kann, schien es aussichtsreich die Synthese ternärer Ir–Mg–Zn-Phasen in kohlenstoffbeschichteten (carbonisierten) Quarzglasampullen zu versuchen. Die voranzustellende Carbonisierung stellt nur einen leicht und zügig vornehmbaren Arbeitsschritt dar, die Vorteile der Arbeit mit Quarzglasampullen bleiben vorhanden.

Zur Durchführung der Beschichtung ist lediglich auf das Vorliegen einer sauberen (d. h. vor allem fettfreien) Oberfläche der zu beschichtenden Ampulleninnenseite zu achten. Dies wurde durch mehrmaliges Spülen mit entionisiertem Wasser, Aceton und Petrolether erreicht, nachdem die Ampullen für einige Zeit vorher, mit konzentrierter Salpetersäure befüllt, stehen gelassen worden waren. In die trockenen Ampullen gibt man dann einige Tropfen Paraffinöl, welches man durch leichtes Schütteln an der Ampullenwand verteilt, um es anschließend thermisch zu zersetzen (Pyrolyse). Dies geschieht am zweckmäßigsten in der schwach leuchtenden Flamme des Ergas/Sauerstoff-Gebläsebrenners. Aufgrund der freiwerdenden Dämpfe, deren leichte Entzündlichkeit man überdies bedenken sollte, empfiehlt sich die Arbeit unter einem gutziehenden Abzug. Man beobachtet ein stürmisches Sieden des Öls und bei längerer Einwirkung der Flamme auf ein und dieselbe Stelle die Zersetzung und Abscheidung des Kohlenstoffs unter rotem Aufglühen. Nach dem Auskühlen der behandelten Stelle bleibt eine lichtundurchlässige, schwarze bis anthrazitfarbene Schicht zurück. Die Ampulle wird im folgenden langsam unter der Flamme bewegt, bis ein rundum geschlossener Film, der sich bis einige Zentimeter über die beabsichtigte Abschmelzstelle hinaus erstreckt, entstanden ist. Dazwischen kann bei Bedarf weiteres Paraffinöl zugegeben, oder alternativ der Beschichtungsvorgang wiederholt werden. Ist das Resultat zufriedenstellend, schließt sich ein letzter Reinigungsschritt an, um die bei der Carbonisierung in beträchtlicher Menge anfallenden öligen Zersetzungsprodukte zu entfernen. Dies geschieht erneut durch mehrmaliges Spülen mit Aceton. Der Fortschritt der Reinigung ist leicht anhand der goldgelben, sich in ihrer Intensität mit jedem Waschschrift verringern, Farbe der gelösten Zersetzungsprodukte zu verfolgen. Abschließend werden die Ampullen mit Petrolether gespült und sind, mindestens über Nacht an der Luft getrocknet, einsatzbereit.

Die Beschichtung zeichnet sich durch eine in der visuellen Inspektion gleichmäßig erscheinende Dicke, gutes Haftvermögen und hinreichende mechanische Belastbarkeit aus. So kann, wie in Abb. 19 gezeigt, das Quarzrohr angeritzt und glatt gebrochen werden, ohne daß erkennbar wäre, daß sich die Beschichtung in irgendeiner Form an der Bruchkante ablöst.



Abb. 19: Stück einer Quarzglasampulle nach erfolgter Carbonisierung ($\varnothing_a = 10$ mm, Wandstärke = 1 mm).

Die mechanische Belastbarkeit drückt sich auch darin aus, daß ein Abschmelzen der Quarzglasampulle im Bereich der Beschichtung erheblich erschwert ist und nach der Erweichung des

Quarzglas durch kräftigen Zug befördert werden muß. Aus diesem Grund sollte der Durchmesser der abzuschmelzenden Ampulle auch nicht zu groß gewählt werden, da auch bei anliegendem Unterdruck das selbsttätige Einschmelzen des Quarzglas kaum noch erfolgt. Dafür erzielt man allerdings, nach erfolgreich beendetem Abschmelzvorgang, eine lückenlose Beschichtung auch an der Abschmelzstelle.

Vom Standpunkt des Synthesechemikers ist noch die Zusammensetzung und chemische Natur der erzeugten Beschichtung von Interesse. Ist bereits das verwendete Paraffinöl ein Gemisch kurzkettiger Alkane, so darf man davon ausgehen, daß bei der Pyrolyse, zumindest intermediär, ein „Zoo“ kohlenstoffhaltiger Verbindungen entsteht (Ruße wechselnder Zusammensetzung, möglicherweise inklusive polyzyklischer Aromaten, amorphem/teilkristallinem Kohlenstoff, Graphit, Fullere). Eine pulverdiffraktometrische Untersuchung des mittels konzentrierter Flußsäure vom Quarzglas befreiten, mit entionisiertem Wasser und Aceton gewaschenen, und schließlich getrockneten Carbonfilms lieferte kein Hinweis auf Kristallinität. EDX-analytisch wurde chemisch reiner Kohlenstoff nachgewiesen.

Stellvertretend für eine Reihe von Experimenten in graphitierten Quarzglasampullen wird im folgenden ein Versuch in seinen Einzelheiten geschildert. Ziel des Versuches war erneut die Synthese einer aufgeschmolzenen Probe der Zusammensetzung $\text{Ir}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{65}$. Als Containermaterial wurde hierbei eine Quarzglasampulle verwendet, deren Innenseite zuvor durch thermische Zersetzung von Paraffinöl mit einer fest anhaftenden Kohlenstoffschicht überzogen und anschließend gereinigt und getrocknet worden war (siehe Abb. 19). Anschließend wurden 310,22 mg Ir (1,61 mmol), 15,66 mg Mg (0,64 mmol) sowie 273,45 mg Zn (4,18 mmol) eingewogen, miteinander innig vermengt und zusammen kalt zu einer Tablette verpresst (6 mm Durchmesser, \approx 3 mm Höhe). Das Herstellen einer Tablette des Reaktionsgemisches wurde als notwendig erachtet, um eine gute Homogenisierung der Probe zu erreichen und vor allem die während der Reaktion zugängliche Oberfläche klein zu halten, um eventuellen Nebenreaktionen auf diese Weise zusätzlich vorzubeugen. In die carbonisierte Quarzglasampulle verbracht wurde dieselbe verschlossen und in einem Röhrenofen mit einer Aufheizrate von 120 °C/h auf 700 °C erhitzt und für die Dauer von 6 h bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde die Ampulle direkt in einen auf 1200 °C vorgeheizten Kammerofen gebracht, dort 50 min belassen und schließlich in Eiswasser abgeschreckt. Da frühere Experimente aufgezeigt hatten, daß die Carbonisierung der Quarzglasampulle nach dem verwendeten Verfahren Nebenreaktionen mit der Tiegelwand nur herauszögern und in ihrer Stärke vermindern konnte, bestand der Zweck der geschilderten Vorgehensweise darin, die Zeitdauer des Aufheizenschrittes zu reduzieren. Die eigentliche Umsetzung erfolgte dann bei bedeutend niedrigeren Temperaturen und dafür verlängerten Reaktionszeiten, bei denen in der Summe nur geringe Veränderungen der Kohlenstoffschutzschicht bemerkt wurden. Im konkreten Fall zeigten sich nach Abschluß der Vorreaktion vereinzelt rötliche Verfärbungen der Kohlenstoffschicht und nach dem Aufschmelzen deutlichere Risse darin, sowie unmittelbar daran angrenzend ausgedehntere Verfärbungen, die von gelb über rot nach braun schimmerten. Nach Öffnen der Ampulle konnte das Produkt als versinterte Tablette, im wesentlichen unter Formerhalt, isoliert werden. Aufgrund der beobachteten Nebenreaktionen erhielt man zwar eine ternäre Legierung, jedoch weit entfernt von der beabsichtigten Zusammensetzung (pulverdiffraktometrisch: $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_2$, $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})$ und Ir).

Syntheseversuche in Mo- und Stahltiegeln Aufschmelzversuche von Ir–Mg–Zn-Legierungen der Ausgangszusammensetzung $\text{Ir}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{65}$ in Molybdäntiegeln resultierten zwar in ternären Phasen, allerdings von anderer, in unterschiedlichem Maße magnesiumärmerer Zusammensetzung. So konnten beispielsweise magnesiumhaltige Kristalle der binären Phase $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ (*oC* 276) isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden (vgl. 16). Die Darstellung von Einkristallen der gewünschten Zusammensetzung gelang aber nicht. Eine weitere unangenehme Eigenart der Umsetzungen in Molybdäntiegeln ist die Tendenz der intermetallischen Phase zu ausgesprochen starker Benetzung der Tiegelwand und als Folge hiervon die Schwierigkeiten der Isolierung „wägbarer“, d.h. pulverdiffraktometrisch sinnvoll untersuchbarer Produktmengen bei geringen Ansatzgrößen. Die aus einer Serie rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen zusammengestellte Abb. 20 illustriert die dauerhafte Benetzung der Tiegelwand durch die erstarrte Schmelze der ternären intermetallischen Phase.

Aufschmelzversuche der ternären $\text{Ir}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{65}$ -Legierungen in Stahltiegeln führten zu Reaktionen mit dem Containermaterial. Nur ein geringer Bruchteil der zu erwartenden Masse an Produkt konnte isoliert werden, und dies erst nach starker mechanischer Krafteinwirkung. Es wurde kein Versuch unternommen die Art der gebildeten Phase(n) eingehender zu untersuchen. Zu vermuten ist, daß die Reaktion vor allem durch das in großen Mengen vorhandene Zn verursacht wird, da sich binäre Phasen des Ir mit Mg unter bestimmten Bedingungen erfolgreich in Stahltiegeln präparieren lassen. Dessen ungeachtet wurden nach mehrmaligen Versuchen mit geänderten Temperaturprogrammen aber unverändertem, den obigen Angaben entsprechendem Befunden nach Öffnen der Tiegel keine weiteren Experimente in Stahltiegeln mehr durchgeführt.

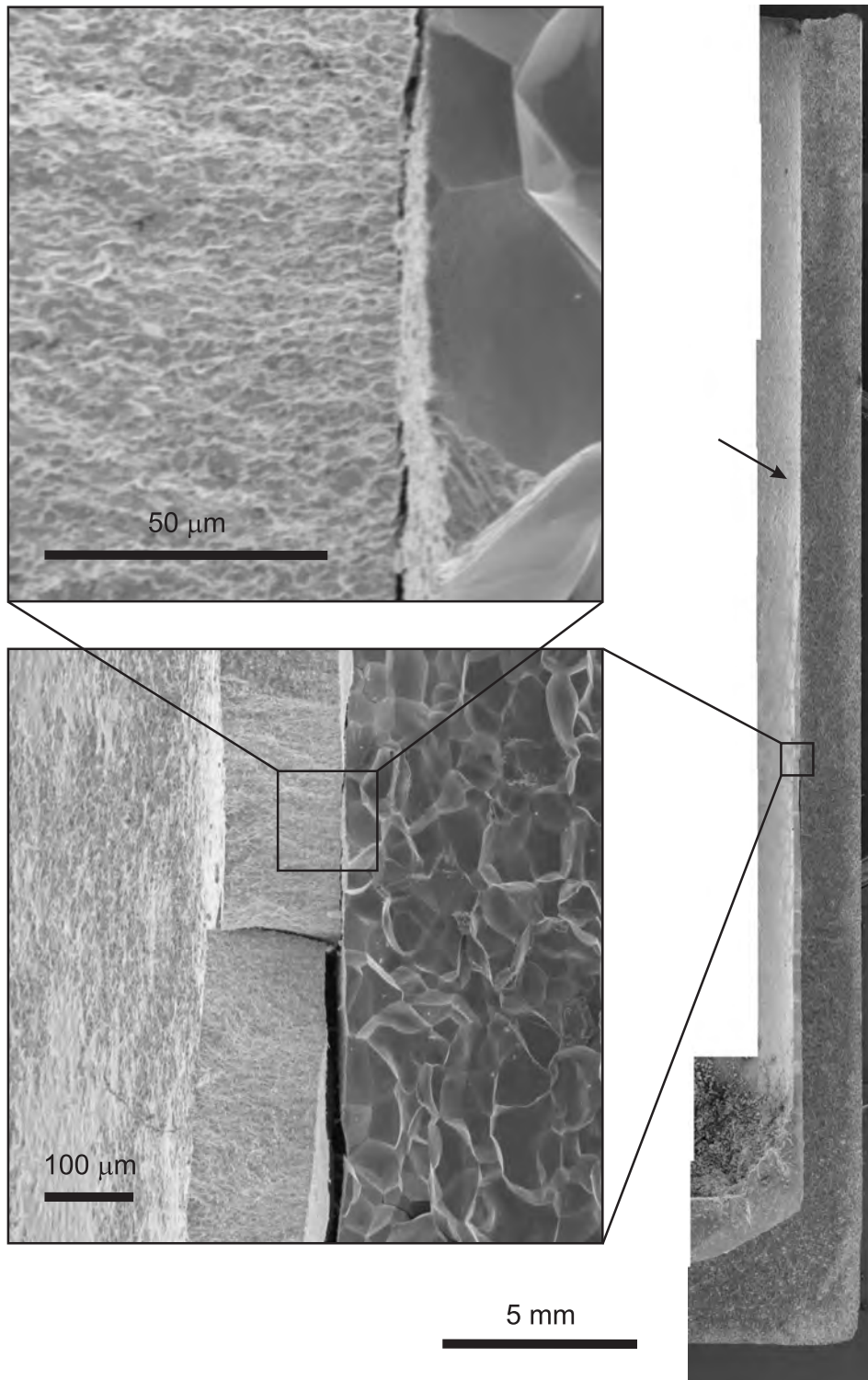


Abb. 20: Benetzung der Tiegelwand eines Molybdäntiegels durch die erstarrte Schmelze einer ternären intermetallischen Phase (Querschnitt; zusammengesetzt aus 16 rasterelektronenmikroskopischen Einzelbildern). Der Pfeil kennzeichnet den ungefähren Beginn der Benetzung. Zwei aufeinanderfolgende Ausschnittsvergrößerungen zeigen die Natur der Grenzfläche zwischen Tiegelwand und intermetallischer Phase.

6 Experimente zur Kristallzüchtung intermetallischer Phasen

Motivation Aus vielerlei Gründen³³ sind einkristalline Produkte das gewünschte Ziel bei der Präparation von Festkörpern und das Unvermögen dieses nicht-triviale Ziel zu erreichen stellt eine der wesentlichsten Begrenzungen weiterer Experimente dar.^[217]

Kristallzuchttechniken Im Laufe der Zeit sind verschiedene Techniken zur gezielten Kristallisation entwickelt und auf die Kristallzucht intermetallischer Phasen angewendet worden: So kann die Kristallisation direkt aus der *Schmelze* erfolgen (z. B. nach dem *Czochralski-Verfahren*^[218]), oder durch Zugabe von Mineralisatorsubstanzen wie elementarem Iod über die Gasphase (*Chemischer Transport*^[219, 220]). Letztgenanntes Verfahren eignet sich insbesondere auch zur Aufreinigung und Kristallzucht makroskopischer Einkristalle. Ein weiterer Weg ist die Kristallzucht aus einer „Lösung“ der intermetallischen Phase in einem geeigneten „Lösungsmittel“, beispielsweise einer *metallischen Schmelze* (Flußmittel, *Fluxmethoden*^[221]). Als Flußmittel kann hierbei eines der verwendeten Edukte dienen, das über das stöchiometrische Maß hinaus in einem großen Überschuß der Reaktionsmischung hinzugefügt wird (reaktiver Flux), oder eine eigens dafür gedachte Substanz oder Substanzmischung (inert Flux). Die Abtrennung der Kristalle von überschüssigem Flußmittel oder Schmelze gelingt am effizientesten durch Schmelzzentrifugationsmethoden.^[222–224] Das Prinzip eines Flußmittels besteht darin, den diffusionskontrollierten Transportprozeß der Edukte bei einer Reaktion im festen Zustand durch einen solvensvermittelten Prozess zu ersetzen und damit die Reaktivität der beteiligten Elemente drastisch zu erhöhen. Einige Eigenschaften, über die das Flußmittel verfügen sollte, sind ein niedriger Schmelzpunkt, ein ausgedehnter Flüssigkeitsbereich, ausreichende Inertheit gegenüber den Reaktanden (z. T. nur oberhalb einer kritischen Temperatur zu gewährleisten, unterhalb derer Phasen des Flußmittels mit den Reaktanden stabil sind) bei ausreichendem Lösungsvermögen für sie, sowie vorzugsweise eine geringe Toxizität.^[222] Gebräuchliche metallische Flußmittel sind Cd, Hg, Ga, In, Sn, Pb und Bi. Allerdings sind für die Elemente Cd, Ga, In, Sn, Pb und Bi bereits binäre intermetallische Phasen mit Ir beschrieben (Ga, In, Sn, Pb, Bi: [225]; Cd: Andreas Authmann, persönliche Mitteilung; Sn: eigene Experimente).

Sn wäre sonst als Flußmittel insofern gut geeignet, als es über einen sehr großen Flüssigkeitsbereich von beinahe 2 500 °C verfügt ($T_m = 231,91 \text{ °C}$, $T_b = 2687 \text{ °C}$)^[170], in der metallischen Form nur eine vergleichsweise sehr geringe Toxizität besitzt und außerdem über den gesamten Zusammensetzungsbereich temperaturunabhängig mit Zn *keine* stabile intermetallische Phase bildet.^[226] Daneben existiert bei $T < 13,2 \text{ °C}$ ein exothermer Phasenübergang von der metallischen, tetragonalen β -Modifikation des Sn in die halbmimetallische, kubische α -Modifikation (Phänomen der „Zinnpest“). Kubisches α -Sn besitzt eine signifikant höhere Dichte ($\rho(\alpha\text{-Sn}) = 5,769 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\beta\text{-Sn}) = 7,285 \text{ g cm}^{-3}$)^[170], weshalb der Phasenübergang üblicherweise mit einer Zerstörung des Kristallgefüges hervorgeht und die α -Modifikation als graues Pulver anfällt. Möglicherweise ließe

³³z. B. Bestimmung der Kristallstruktur durch Einkristallstrukturanalyse, Messung oder technische Nutzung (richtungsabhängiger) Eigenschaften, definierte Probenform für spezielle, hochpräzise Experimente an Reinstsubstanzen, um nur einige zu nennen.

sich diese spezielle Eigenschaft des Sn dazu ausnutzen, einmal gebildete Kristalle einer intermetallischen Phase, quasi von selbst, aus der metallischen β -Sn-Matrix herauszulösen.

Ein alternatives Flußmittel stellt wasserfreies ZnCl_2 dar, welches von *Thimmaiah* erfolgreich genutzt werden konnte, um $50\ \mu\text{m}$ bis $80\ \mu\text{m}$ große Einkristalle der zinkreichen Phase PtZn_7 zu züchten. Ein Vorteil des ZnCl_2 ist, daß eventuell gebildete Kristalle der intermetallischen Phase einfach und schonend aus der ZnCl_2 -Matrix herausgelöst werden können, indem das überschüssige ZnCl_2 in heißem Wasser aufgelöst und durch mehrmaliges Waschen vollständig entfernt werden kann. Versuche diese Methode bei Phasen des Os–Zn- und Ir–Zn-Systems einzusetzen waren weniger erfolgreich, insofern zwar eine kristallisationsfördernde Wirkung des Flußmittels beobachtet werden konnte, die erhaltenen Kristalle aber, entgegen der Erwartung, schwer voneinander zu separieren waren und nur mäßige Qualität für die Einkristallstrukturanalyse besaßen. Im Vergleich zur Verwendung metallischer Schmelzen dürfte ZnCl_2 den prinzipiellen Nachteil einer vergleichsweise geringeren Löslichkeit der beteiligten Metalle im Flußmittel besitzen. Für elementares Zn beträgt die Löslichkeit in ZnCl_2 bei $498\ \text{°C}$ nur stoffmengenbezogene $0,182\%$.^[227]

Im Vorgriff auf die experimentellen Ergebnisse kann gesagt werden, daß sich von den erwähnten Kristallisationsmethoden für die intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems vor allem die Kristallisation aus der Schmelze und die Gewinnung geeigneter Kristalle aus dem Regulus durch mechanische Zerkleinerung bewährt hat. Die Kristallisation in einem reaktiven Zn-Flux mit anschließender Herauslösung der Kristalle durch Einwirkenlassen von verdünnter HCl- oder NaOH-Lösung bzw. Gewinnung der Kristalle nach Abtrennung des überschüssigen Zn mittels Schmelzentrifugation^[222–224] stellt eine praktikable Alternative dar.

Der Einsatz von Iod hingegen, zum Zwecke des chemischen Transports eines vorreagierten Gemenges, blieb für Ir–Zn-Phasen erfolglos. Untersuchungen zum iodvermittelten chemischen Transport in den Systemen Cu–Zn, Ag–Zn und Ni–Zn zeigen, daß ein (endothermer) Transport dort zwar prinzipiell möglich ist, aber nur mit geringen Transportraten um $\approx 10\ \text{mg/d}$ abläuft.^[228]

Kristallisation aus der Schmelze Für die Züchtung von Kristallen hoher Güte einer kongruent schmelzenden Substanz erweist es sich allgemein als vorteilhaft diese zunächst aufzuschmelzen und dann bei möglichst kleiner Rate auf eine Temperatur unterhalb ihres Schmelzpunktes abzukühlen. Besonders günstig ist es hierbei, wenn man die Kristallisation zu einem möglichst definierten Zeitpunkt induzieren und dabei die Anzahl der dann entstehenden Kristallisationskeime gering halten kann. Gelingt es außerdem möglichst lange im Koexistenzgebiet zwischen der flüssigen und festen Phase der Substanz zu verweilen, darf man auf die erfolgreiche Züchtung weniger großer und gleichmäßig ausgebildeter Kristalle hoffen. Auf die beschriebene Weise konnten Kristalle von allen untersuchten Phasen außer IrZn erhalten werden. Kristalle mit hervorragend entwickelten Kristallformen bilden insbesondere die zinkreichen Phasen wie $\text{IrZn}_{8+\delta}$ (tafelig, Abb. 84), $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (gekappt tetraedrisch, Abb. 69), $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (gekappt oktaedrisch, Abb. 52) oder $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ (hexagonal prismatisch, Abb. 172).

Ausblick Aufgrund der Einfachheit mit der sich von einigen Phasen des Ir–Zn-Systems euhedrale Kristalle im Zehntelmillimeterbereich erhalten lassen, erscheint es im Prinzip möglich, diese

als Impfkristalle in komplizierteren Kristallzuchtverfahren, z.B. solchen, die auf der *Czochralski*-Methode^[218] basieren, zu verwenden. Ein solches Vorgehen wäre insbesondere dann empfehlenswert, wenn man physikalische Eigenschaften statt an einer Pulverprobe an einem besser definierten Einkristall messen möchte, möglicherweise sogar richtungsabhängig und damit eine eventuell vorliegende, mit dem einkristallinen Zustand verbundene, Anisotropie ausnutzend. Bis zur Umsetzung des Verfahrens dürften einige Schwierigkeiten zu überwinden sein, die sich insbesondere aus dem hohen Dampfdruck des flüssigen Zinks ergeben. Durch Aufbringung geeigneter Zusätze auf die frei zugängliche Oberfläche der Schmelze, z.B. einer eutektischen Mischung aus LiCl und KCl,^[229, 230] kann dem jedoch in vergleichsweise einfacher Weise begegnet werden. Wie Abb. 21 eindrucksvoll am Beispiel einer quasikristallinen, Mg- und Zn-reichen ternären intermetallischen Phase zeigt, ist dann, bei vorhandener Kontrolle aller experimentell bedeutsamer Parameter, die Kristallzucht von euhedralen Einkristallen im Millimeterbereich und darüber hinaus möglich.^[231]

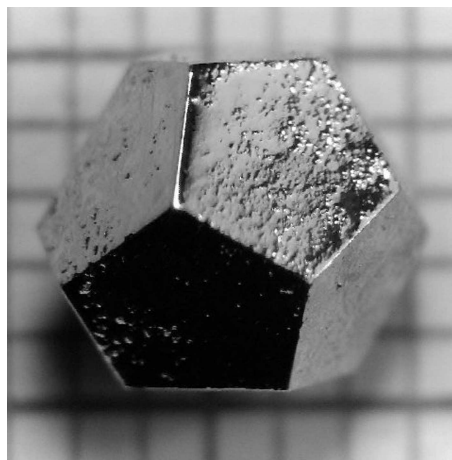


Abb. 21: Pentagondodekaedrischer Kristall des $i\text{-Ho}_9\text{Mg}_{34}\text{Zn}_{57}$ (i = ikosaedrisch, Rasterung in mm).^[223, 224, 231, 232]

7 Charakterisierung der intermetallischen Phasen

Allgemeines In den folgenden Abschnitten werden die zur Charakterisierung der synthetisierten intermetallischen Phasen verwendeten Methoden vorgestellt. Da zu jeder der verwendeten Methoden ausgezeichnete Monographien existieren, ist der theoretische Hintergrund nur soweit beschrieben, wie es zum Verständnis dieser Arbeit und der darin präsentierten experimentellen Resultate notwendig erschien. Die allgemeineren Informationen zur jeweiligen Meßmethode sind durch spezielle Angaben, nämlich der im Rahmen dieser Arbeit relevanten experimentellen Details, ergänzt. Der hierfür aufgewandte Grad an Genauigkeit sollte eine gleichwohl präzise wie einfache Reproduzierbarkeit der vorgestellten Ergebnisse befördern.

Beugungsexperimente mit Röntgenstrahlung Als für diese Arbeit bedeutsamste Methode der Probencharakterisierung dürfen die röntgenographischen Methoden an Pulvern und Einkristallen der präparierten Legierungen gelten, weswegen die dazugehörigen Erläuterungen vergleichsweise umfangreich ausfallen und auf drei Abschnitte – (i) der pulverdiffraktometrischen Phasenanalyse, (ii) der Einkristallstrukturanalyse und (iii) der beide Methoden vereinenden, strukturmodellbasierten Profilanpassung nach *Rietveld* – aufgeteilt sind.

7.1 Lichtmikroskopie

Sämtliche Proben wurden zunächst auflichtmikroskopisch bezüglich ihrer morphologischen Eigenschaften wie Farbe, Glanz, und Kristallgestalt sowie ihrer mechanischer Eigenschaften wie Härte und Spaltbarkeit untersucht. Dem mit zunehmenden Vergrößerungen in den Vordergrund tretenden Verlust an Tiefenschärfe und der mitunter störend wirkenden, von gut ausgebildeten Kristallflächen verursachten, stark ausgeprägten Lichtreflexion ließ sich durch den Wechsel zum Rasterelektronenmikroskop begegnen, das außerdem eine Begutachtung der Proben bei nochmals höherer Vergrößerung gestattete (vgl. Abschnitt 7.6).

7.2 Pulverdiffraktometrische Phasenanalyse

Probenvorbereitung Im Anschluß an die lichtmikroskopische Begutachtung der Präparate erfolgte in nahezu allen Fällen eine röntgenographische Reaktionskontrolle, zumeist an pulverförmig zerkleinerter Substanz. Das hierfür ausgewählte Material wurde unter Zuhilfenahme eines Achatmörser und eines aus selbigem Material gefertigten Pistills fein zerrieben, bis ein augenscheinlich homogenes Pulver zurückblieb. Ein hoher Zerteilungsgrad ist die Voraussetzung dafür, daß eine ausreichend große Menge von Kristalliten die gleiche Orientierung zum Röntgenstrahl einnimmt, wodurch sich die Intensität für den die Beugungsbedingungen erfüllenden Reflex erhöht, und es insgesamt genügend Kristallite gibt, um alle möglichen Orientierungen zu repräsentieren, was zu einer Verbesserung der Körnerstatistik beiträgt; anderenfalls es zu von Probe zu Probe unterschiedlich starken Schwankungen der gemessenen Intensitäten um die aus Strukturmodellen berechenbaren Erwartungswerte kommen kann.^[233] Eine ausreichende Menge des Pulvers – im Mittel etwa 100 mg und gegebenenfalls unter vorheriger Beimengung einer als internem Standard dienlichen Reinsubstanz – wurde als Flachpräparat auf einen Probenträger verbracht und überschichtet mit Petrolether gleichmäßig verteilt. Als Probenträger dienten einkristalline, reflexfrei geschnittene Siliciumscheiben.

Standardsubstanzen Als interne Standards kamen elementares Silicium und Kaliumiodid zum Einsatz, deren kristallographische Daten in Tabelle 12 aufgelistet sind. Kaliumiodid besitzt hierbei den Vorteil, daß es wasserlöslich ist, und sich daher rückstandsfrei wieder aus der Probe entfernen läßt. Zudem zeichnet sich Kaliumiodid durch eine relativ große Zahl von über einen weiten Winkelbereich verteilten Reflexlagen aus, die schließlich in nur relativ geringem Maße mit denen der untersuchten Legierungen überlagern. Das optimale Mischungsverhältnis von Probe und Standard, bei dem die integralen Intensitäten der jeweils intensivsten Reflexe annähernd übereinstimmen,^[233] wurde durch portionsweises Hinzumischen der Standardsubstanz und kurze Testmessungen ermittelt.

Messbedingungen Die Messung der Pulverdiffraktogramme erfolgte in Reflektion auf Zählrohrgeometrien mit *Bragg–Brentano* Geometrie bei einer Raumtemperatur $T = 293(3)$ K. Die Röntgenstrahlung lieferten Feinfokusröntgenröhren mit Kupfer als Anodenmaterial ($\lambda(\text{Cu-}K_{\alpha_1}) = 154,051$ pm, $\lambda(\text{Cu-}K_{\alpha_2}) = 154,433$ pm, $\lambda(\text{Cu-}K_{\alpha}) = 154,178$ pm).^[234] Die θ - 2θ -Diffraktometer

Tab. 12: Kristallographische Daten der als interne Standards für die Pulverdiffraktometrie verwendeten Stoffe.

Substanz	Raumgruppe	Strukturtyp	Lageparameter
Silicium	$Fd\bar{3}m$ (Nr. 227), $a = 543,082(3)$ pm	Diamant	Si: $8a$ (0,0,0)
Kaliumiodid	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225), $a = 705,2(3)$ pm,	NaCl	K: $4a$ (0,0,0) I: $4b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

PW 1130 und PW 1710 (Philips, Eindhoven) waren primärseitig mit einem Nickel-Filter ausgestattet, das θ - θ -Diffraktometer X'Pert MPD (Philips, Eindhoven) sekundärseitig mit einem Graphitmonochromator.

Bevorzugte Orientierung Proben, die Textureffekte zeigten oder erwarten ließen, wurden zusammen mit einer geeigneten Menge Glas homogenisiert oder mit Bärlapp-Sporen (*Lycopodium* spp.) vermengt, wodurch sich die bevorzugte Orientierung der Kristallite im Pulver verringern ließ. Durch das Aufstreuen einer dünnen Schicht von Körnern auf eine bereits gleichmäßig verteilte Probe^[233] war dies ebenfalls möglich, verbunden mit dem Vorteil, die Probe nicht mit einer zweiten Substanz verunreinigen zu müssen.

Auswertung Die Auswertung der erhaltenen Pulverdiagramme geschah unter Verwendung der Programme PowderCell^[235], X'Pert Plus^[236] und Jana2000^[237] wobei PowderCell vor allem zur röntgenographischen Phasenanalyse und X'Pert Plus bzw. Jana2000 zur Verfeinerung der Pulverdaten nach der *Rietveld*-Methode genutzt wurde.

7.3 Einkristallstrukturanalyse

Auswahl der Kristalle Die Aufklärung der Kristallstrukturen erfolgte wannimmer möglich auf der Grundlage von an Einkristallen gewonnenen Röntgenbeugungsdaten. Empirisch zeigte sich, daß qualitativ hochwertige Einkristalle nahezu ausschließlich aus zwischenzeitlich aufgeschmolzenen Proben stammten. Zur Isolierung der Kristalle wurden die im Achatmörser grob zerkleinerten Legierungen lichtmikroskopisch abgesucht. Augenscheinlich geeignete Bruchstücke zeichneten sich durch das Vorhandensein möglichst ebener Begrenzungsflächen mit klar zu erkennenden Kanten bei Abwesenheit von makroskopischen Verwachsungen aus. Neben den einfacher zu erkennenden zufälligen Verwachsungen fallen darunter auch Verzwilligungen, bei denen verschieden orientierte Kristalldomänen gesetzmäßig miteinander verwachsen sind, was sich oftmals in Abweichungen von der idealen, konvex-polyedrischen Kristallgestalt bemerkbar macht. Ein weiteres Auswahlkriterium ist die Kristallgröße in Form der zu durchstrahlenden Dicke d , deren optimaler Wert sich als Kompromiß aus maximaler Streukraft bei minimaler Absorption ergibt und die sich mit Hilfe des wellenlängenabhängigen linearen Absorptionskoeffizienten μ zu $d = \frac{2}{\mu}$ abschätzen lässt. ^[234] Mit Werten im Bereich von $\mu_{\text{Ir}}(\text{MoK}\bar{\alpha}) \approx 240 \text{ mm}^{-1}$ bis $\mu_{\text{Zn}}(\text{MoK}\bar{\alpha}) \approx 40 \text{ mm}^{-1}$ liegen optimale Kristallabmessungen danach im Bereich von 10 bis 50 μm im Durchmesser. Praktisch besaßen die tatsächlich vermessenen Kristalle ein um etwa den Faktor $(2,5)^3$ größeres Volumen, da sich

die auf den Intensitätsdatensatz auswirkenden Absorptionseffekte gut durch eine numerische Korrektur unter Optimierung der flächenindizierten Kristallgestalt korrigieren ließen, bei gleichzeitigen positiven Auswirkungen hinsichtlich einer Erhöhung des mittleren Signal-zu-Untergrund Verhältnisses $\langle I/\sigma(I) \rangle$.

Kristallmontage Ausgewählte Kristallite wurden mit wenig mittel- oder hochviskosem Schlifffett an der Innenwandung eines im Außendurchmesser 0,2 mm fassenden, asymmetrisch auf die passende Länge verkürzten Markröhrchens aus Borosilikatglas befestigt (Abb. 22). Die Kapillare wurde ihrerseits zuvor mit Paraffin in einer Messinghülse verankert, die einen leichten Austausch der Anordnung am Goniometerkopf gewährleistet. Alternativ erlaubt die asymmetrische Fixierung mit Schlifffett an der Innenwandung der Kapillare ein leichtes Entfernen des Kristallits, der, durch Petrolether von anhaftendem Schlifffett befreit, für weitere Untersuchungen verwendet werden kann.

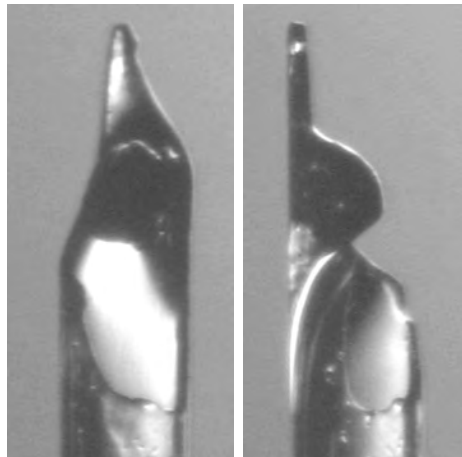


Abb. 22: Kristallmontage auf einer asymmetrisch verkürzten Borosilikatglaskapillare. Abgebildet ist ein in Schlifffett eingebetteter Kristall des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (WH109) in zwei, um 90° gedrehten, Ansichten. Der Außendurchmesser der Kapillare beträgt 0,2 mm, ihre Wandstärke $10 \mu\text{m}$. Die Kristallabmessungen lassen sich zu $(110 \times 130 \times 180) \mu\text{m}$ abschätzen.

Prüfung der Kristallqualität Anhand der genannten Gütekriterien wurde eine Menge von etwa zwei bis sechs Kristallen pro Probe für Testmessungen an einem der zur Verfügung stehenden Flächendetektorsysteme (IPDS-I oder -II) ausgewählt. Zur Prüfung der Kristallqualität wurden üblicherweise 10 bis 30 Bildplatten im Abstand von einem Grad im Drehwinkel des ϕ -Kreises für die Dauer von zwei bis sechs Minuten belichtet. Geeignete Kristalle zeichneten sich durch intensitätsstarke, scharf begrenzte Reflexe mit kreisförmigen Reflexprofilen aus. Kristalle guter Qualität zeigten außerdem zu höheren Beugungswinkeln eine radiale Aufspaltung in eine durch die verwendete $\text{Mo-K}\alpha 1$ und $\text{K}\alpha 2$ Strahlung verursachte Komponente. Eine „senkrecht“ hierzu auftretende Reflexaufspaltung entlang eines Kreisbogens von konstantem Beugungswinkel erwies sich hingegen in der Regel als Ausschlußkriterium, deutet dies doch auf eine wahrscheinliche Verviellung des untersuchten Kristallits hin.

Die Sammlung der Reflexe erfolgte meist an einem Einkreisdiffraktometer mit röntgenlichtempfindlichem Flächendetektorsystem (*image plate diffraction system* IPDS bzw. IPDS-II, mit Eu^{2+} -dotierter BaBrF -Schicht, welche durch Laseranregung ausgelesen werden kann. $\text{Mo-K}\alpha$, Fa. Stoe)

und in Einzelfällen, vor allem zur unabhängigen Bestimmung von Gitterparametern, auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD-4, Mo- K_α , Fa. Enraf-Nonius). Kristalle wurden lichtmikroskopisch oder über ein computergestütztes CCD-Kamerasystem zentriert. Auf dem IPDS wurden zunächst orientierende Messungen durchgeführt, um damit die für Langzeitmessungen einzustellenden Parameter abzuleiten (Abstand Kristall–Detektor, ϕ -Bereich, ϕ -Inkrement, Belichtungszeit). Am CAD-4 wurden 25 intensitätsstarke Reflexe durch eine Suchroutine ermittelt, um daraus die Orientierungsmatrix zu berechnen, die ein genaues Ansteuern der Reflexe erlaubt. Die Aufbereitung der Meßdaten zur Strukturbestimmung geschah mit der IPDS-zugehörigen Software.^[238]

Bestimmung der Gitterkonstanten Über die Beurteilung der Kristallqualität hinaus erlaubten die durchgeführten Testmessungen durch die Bestimmung der Gitterkonstanten einen ersten Schritt zu einer vollständigen Einkristallstrukturanalyse. Die zur Bestimmung der Elementarzellenabmessungen und -orientierung mindestens notwendige Datenmenge liegt bei den verwendeten Flächendetektorsystemen bei etwa 100 Reflexen. Hierbei muß allerdings einschränkend berücksichtigt werden, daß die aus Flächendetektordaten bestimmten Gitterparameter grundsätzlich mit systematischen Fehlern behaftet sind, die deutlich über der statistisch begründeten Meßunsicherheit der Daten liegen und eine Bestimmung der Gitterparameter nur bis auf einen Fehler in der Größenordnung von etwa $\pm 10^1$ bis 10^0 pm erlauben. Präzisere Bestimmungen der Gitterparameter erfolgten daher für alle Phasen durch unabhängige Methoden; entweder durch i) Vermessung eines Kristalls an einem Vierkreisdiffraktometer, oder ii) auf Basis einer an Pulverdaten der entsprechenden Volumenphase durchgeführten Profilanpassung nach der *Rietveld*-Methode (siehe Abschnitt 7.4). Im Normalfall konnten damit die Gitterkonstanten bis auf einen Fehler in der Größenordnung von etwa $\pm 10^{-1}$ bis 10^{-2} pm bestimmt werden, und zwar bezüglich der verwendeten Methoden i) oder ii), jede für sich genommen wie untereinander, mit guter Reproduzierbarkeit.

Kristallflächenindizierung zur numerischen Absorptionskorrektur Aufgrund des hohen linearen Absorptionskoeffizienten der Ir–(Mg)–Zn-Legierungen kommt der Absorptionskorrektur eine besondere Bedeutung bei der Behandlung der Intensitätsdaten zu. Ohne hinreichend gute Absorptionskorrektur ist in der Regel keine Strukturlösung mit Direkten Methoden möglich, sowie keine vernünftige Strukturverfeinerung (physikalisch nicht plausible Temperaturfaktoren (z. B. für Ir-Atome negativ) bei schlechten Residual- und allgemeinen Gütewerten). Die Absorptionskorrektur erfolgte mit einer Ausnahme³⁴ in allen Fällen numerisch auf der Grundlage einer Flächenindizierung des vermessenen Kristalls. Die in Abb. 23 gezeigte Flächenindizierung entspricht einer Idealisierung, insofern die Bestimmung der Kristallflächenorientierung mit einem experimentellen Fehler behaftet ist, so daß den experimentell bestimmten Flächen deshalb im Regelfall höhere Indizes zugeordnet sind. Zumeist läßt sich aber ohne größere Deformation des Polyeders eine andere Fläche in leicht veränderter Orientierung aber mit kleineren Indices finden. Dies läßt sich eher physikalisch begründen, da niedrig indizierte Kristallflächen während des Kristallwachstums erhalten bleiben, während solche mit höherer Indizierung üblicherweise merklich schneller wachsen und deshalb mit der Zeit verschwinden. Schließlich erfolgt auch eine Optimierung der

³⁴Im Falle des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ wurde eine semi-empirische Absorptionskorrektur vorgenommen („Psi-Scans“ analog; XPrep-Software), der eine ellipsoide Kristallform zugrundelag

Kristallgestalt anhand einer ausgewählten Teilmenge von Reflexen des experimentellen Datensatzes (Gruppen von starken, symmetrieabhängigen Reflexen, die im reziproken Raum gleichmäßig verteilt sind; XRed,^[239] XShape^[240]).

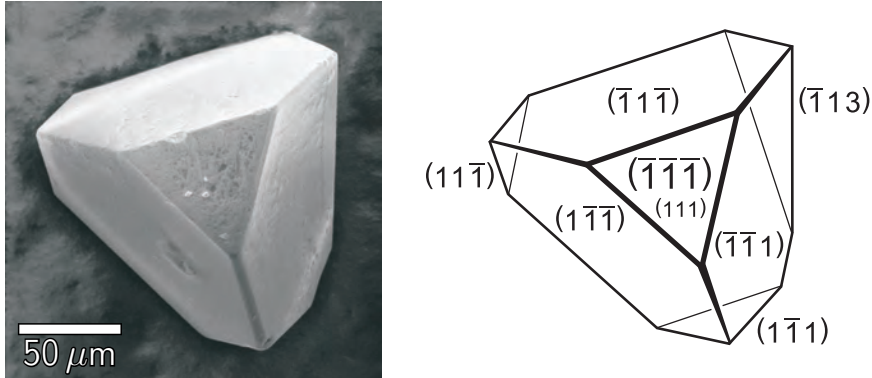


Abb. 23: Indizierung der Flächen eines Kristalls des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (vgl. Tab. 13).

Tab. 13: Beschreibung des in Abb. 23 abgebildeten Kristalls des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ durch seine Kristallflächen (hkl) und deren Zentraldistanz d .

(hkl)	d/mm	(hkl)	d/mm
(111)	0,042	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	0,074
($\bar{1}\bar{1}1$)	0,049	(11 $\bar{1}$)	0,092
($\bar{1}1\bar{1}$)	0,048	(1 $\bar{1}1$)	0,079
(1 $\bar{1}\bar{1}$)	0,043	($\bar{1}13$)	0,067

Allgemeine Merkmale der Kristallstrukturbestimmungen Die Kristallstrukturen der in dieser Arbeit vorgestellten intermetallischen Phasen sind das Resultat von Einkristallstrukturanalysen, die auf der Grundlage von Intensitätsdatensätzen durchgeführt wurden, welche ihrerseits jeweils das Ergebnis eines an einem Flächendetektorsystem (IPDS-I oder -II) mit Mo- K_α -Strahlung durchgeführten Röntgenbeugungsexperimentes sind. Einzige Ausnahme hiervon bildet die aus Pulverdaten bestimmte Kristallstruktur des IrZn. In der Mehrzahl der Fälle, d. h. bis auf die Phasen IrZn₉ und Ir₂₁Zn₁₀₀ (*oC* 484), wurden Mehrfachbestimmungen der Kristallstruktur vorgenommen; häufig an verschiedenen Stellen innerhalb der Grenzen eines Homogenitätsgebietes (z. B. Ir_{7+7δ}Zn_{97-11δ}, IrZn₃), im Einzelfall (IrZn₃) auch bei unterschiedlichen Meßtemperaturen. In jedem Fall wurde aber mindestens die bei einer thermostatisch regulierten Raumtemperatur von 20(3)°C eingenommene Kristallstruktur bestimmt. Überwiegend wurden die Messungen aber auch unter solchen Bedingungen durchgeführt, die zu denen zuvor durchgeführter Experimente vergleichbar waren. Auch unter diesen, mit der Absicht, vorherige Resultate zu reproduzieren, gewählten Bedingungen treten Schwankungen in den Ergebnissen auf, die sich zwanglos mit der allgemeinen Theorie des Meßprozesses erklären lassen, dabei aber verdeutlichen sollen, daß es die *einzig wahre* Einkristallstruktur nicht gibt.

Datenreduktion, Strukturlösung und -verfeinerung Der Strukturlösung ging die Datenreduktion mit Hilfe der Stoe und XPrep-Software voraus,^[238] einschließlich der numerischen Absorptionskor-

rektur auf der Basis einer Flächenindizierung des vermessenen Kristalls (Abb. 23). Alle in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen wurden mittels Direkter Methoden (SHELXS^[241]) gelöst. Aufgrund der zufälligen Festlegung der Phasenwerte zu Beginn des Strukturlösungsalgorithmusses konnten hierzu mehrere Anläufe nötig sein. Schlußendlich ließ sich aber immer ein großer Teil der Strukturen, insbesondere die Schweratomlagen der Ir-Atome, lokalisieren. Die so ermittelten, noch unvollständigen, den Großteil der Elektronendichte aber schon korrekt erfassenden Strukturmodelle bildeten den Ausgangspunkt für die anschließenden Strukturverfeinerungen (SHELXL^[241]). Der hierzu verwendete Algorithmus basiert auf der *Gaußschen* Methode der Anpassung der kleinsten Fehlerquadrate (*linear least-squares method*). Die Verfeinerung der Daten erfolgte hierbei gegen F^2 -Werte. Dazu wurde der Ausdruck $\sum_{hkl} \omega (F_o^2 - F_c^2)^2$ minimiert (die Strukturfaktoren F_o und F_c sind proportional zu den beobachteten und berechneten Reflexintensitäten, ω erlaubt die Gewichtung der Reflexe in Abhängigkeit von ihrer Intensität). Die minimale Fehlerquadratsumme ist erreicht, wenn sich geringe Veränderungen der zu verfeinernden Variablen (Skalierungsfaktor, Atomlage- und Auslenkungsparameter, Besetzungsfaktoren) nicht mehr in einer Änderung der berechneten Strukturfaktoren bemerkbar machen. Die Güte einer Strukturverfeinerung wird unter anderem durch den *konventionellen* ($R_1(F)$) und *gewichteten* R -Wert ($wR_2(F^2)$) sowie die sogenannte *Goodness-of-fit* ($\text{GOF}(F^2)$) beschrieben (m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter).

$$R_1(F) = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (7.3.1)$$

$$wR_2(F^2) = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2}} \quad (7.3.2)$$

$$\text{GOF}(F^2) = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}} \quad (7.3.3)$$

Der Gewichtungsfaktor w ergibt sich in SHELX zu (a und b verfeinerbar)

$$w = \left\{ \sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P \right\}^{-1} \quad \text{mit } P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2. \quad (7.3.4)$$

Die mit Direkten Methoden gewonnenen Strukturmodelle waren in der Regel unvollständig, zeigten aber bereits Konvergenz zu moderaten Residualwerten. Nach Auffinden der noch fehlenden Atome durch Prüfung der Differenzfourierkarte und entsprechende Ergänzungen des Strukturmodells sanken die Residualwerte zumeist noch einmal dramatisch und die Verfeinerung lieferte in vielen Fällen bereits eine geometrisch richtige Struktur mit physikalisch vernünftigen interatomaren Abständen und gleichmäßig dichter Atomverteilung. Nach weiteren Verfeinerungsschritten, die vor allem dem Auffinden der korrekten Elementverteilung dienten, und solchen, in denen eventuelle Mischbesetzungen und Positionsfehlordnungen modelliert wurden, erhielt man schließlich das korrekte („endverfeinerte“) Strukturmodell der intermetallischen Phase. Diese Feinabstimmungen erfolgten vor allem durch Inspektion und Bewertung der isotropen Auslenkungsparameter. Bei einzelnen zu kleinen oder negativen isotropen Auslenkungsfaktoren wurde das auf der entsprechenden Lage befindliche Zn-Atom ganz oder teilweise durch ein schwereres Ir-Atom ersetzt (bei Ir-Atomen mit zu kleinen oder negativen isotropen Auslenkungsfaktoren ist die Ursache des Problems – und folglich auch die Lösung – in einer unzureichenden Absorptionskorrektur

zu sehen), Zn-Atome mit erheblich zu großen Auslenkungsfaktoren wurden z. B. im Laufe der Verfeinerung aus dem Strukturmodell entfernt. Spezielle Details zu den Einkristallstrukturanalysen, die von dem bisher Gesagten abweichen, werden bei den einzelnen Phasen besprochen. Einzelheiten zu allen Schritten einer Einkristallstrukturanalyse bespricht außerdem *Massa* in aller Ausführlichkeit.^[135, 234]

Bestimmung der absoluten Struktur Mit dem Begriff der *absoluten Struktur* wird die räumliche Anordnung der Atome eines – physikalisch nachweisbar – *nicht-zentrosymmetrischen* (*azentrischen*) *Kristalls* bezeichnet und deren Beschreibung durch die Angabe der Elementarzellaabmessungen (Metrik), des Raumgruppentyps (Symmetrie), sowie eines repräsentativen, alle Atome erfassenden Koordinatensatzes (asymmetrische Einheit).^[242, 243]

Die absolute Struktur beschreibt hierbei zwei unterscheidbare Orientierungen einer azentrischen Kristallstruktur, die unter der Symmetrioperation einer Punktspiegelung, d. h. durch die Invertierung der Koordinaten aller Atome, $xyz \rightarrow \bar{x}\bar{y}\bar{z}$, ineinander übergehen, wobei das dazugehörige Inversionszentrum definitionsgemäß kein Symmetrieelement der Raumgruppe darstellt. Im Falle chiraler Kristalle, in denen keine Drehinversionsachsen als Symmetrieelemente vorkommen, unterscheidet die absolute Struktur zwischen der Händigkeit der enantiomorphen Kristallstrukturen.^[244]

Setzt sich ein azentrischer Kristall aus chiralen Molekülen zusammen, ist die Bestimmung der absoluten Konfiguration (der chiralen Moleküle) nur gleichzeitig mit der Bestimmung der absoluten Struktur (des azentrischen Kristalls) möglich. Umgekehrt erlaubt die experimentelle Bestimmung der absoluten Struktur aus Beugungsdaten die anschließende Zuordnung der absoluten Konfiguration und besitzt daher enorme praktische Bedeutung. Im Falle einer Falschzuordnung der absoluten Struktur sind das verfeinerte Strukturmodell und alle daraus abgeleitete Größen wie Bindungslängen oder -winkel fehlerbehaftet. Die Bestimmung der korrekten absoluten Struktur azentrischer Kristalle stellt deshalb eine notwendige Aufgabe innerhalb einer vollständigen Einkristallstrukturanalyse dar.^[245]

Die praktische Umsetzung der Bestimmung der absoluten Struktur aus Beugungsdaten gestaltet sich allerdings insoweit als schwierig, als die zur Beschreibung der Symmetrie des Beugungsbildes verwendeten Lauegruppen sämtlich zentrosymmetrisch sind, unabhängig davon, welche zentrosymmetrische oder azentrische Raumgruppe zur Beschreibung der Kristallstruktur verwendet wird. Dies hat seine Ursache darin, daß jedes Gitter, so auch das reziproke Gitter, zentrosymmetrisch ist und für das intensitätsgewichtete reziproke Gitter außerdem das *Friedelsche Gesetz*

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (7.3.5)$$

gilt. In diesem Fall kann anhand des Beugungsbildes allein keine Entscheidung über das Vorliegen einer zentrosymmetrischen oder azentrischen Kristallstruktur getroffen werden. Vorausgesetzt wird hierbei, daß die Beugung der Röntgenstrahlung für alle Atome identisch erfolgt, wobei eine exakte und für alle Atome gleiche Beziehung zwischen den Phasen der einfallenden und der gestreuten Strahlung besteht. Dies ist aber dann nicht der Fall, wenn es zusätzlich zur Streuung der Röntgenstrahlung zu einer Absorption derselben durch Schweratome kommt. Kehren die angeregten Schweratome nach einer gewissen Zeit wieder in ihren energetischen Grundzustand zurück,

wird Röntgenstrahlung gleicher Energie emittiert, ohne allerdings bezüglich Ausbreitungsrichtung und Phase mit der gestreuten Röntgenstrahlung in einer exakten Beziehung zu stehen. Die Ausbreitung erfolgt mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle möglichen Raumrichtungen, die Phase stimmt allgemein nicht mehr mit dem Wert für die gestreute Strahlung überein. Dieser Effekt wird als anomale Dispersion bezeichnet und bewirkt aufgrund der Interferenz der so „gestreuten“ Strahlung mit der überwiegenden Mehrheit der gestreuten Strahlung kleine Variationen der Intensitätsverteilung und die Verletzung des Friedelschen Gesetzes, sofern der untersuchte Kristall azentrisch ist.

Zur Verfeinerung der absoluten Struktur hat *Flack* einen inzwischen nach ihm benannten Parameter $0 \leq x \leq 1$ vorgeschlagen,^[246,247] der die jeweiligen Anteile der über das Friedelsche Gesetz miteinander verbundenen Struktur Faktoren gewichtet:

$$|F_{hklx}|^2 = (1 - x) |F_{hkl}|^2 + x |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2 . \quad (7.3.6)$$

Der Parameter der absoluten Struktur x verfeinert sich zu Null (im Rahmen der aus den Daten bestimmten Standardabweichung), wenn das der Verfeinerung zugrundegelegte Strukturmodell die korrekte absolute Struktur beschreibt, sowie zu Eins, wenn die Struktur zuvor invertiert werden muß. Die Verfeinerung in SHELXL erfolgt über den TWIN-Befehl mit der Angabe der Transformationsmatrix (in Zeilenschreibweise) als `-1 0 0 -1 0 0 -1 2` und einem verfeinerbaren Skalierungsfaktor (*batch scale factor*) `BASF`. Beschreibt das Strukturmodell zunächst die invertierte absolute Struktur ($x \approx 1$), wird mit `MOVE 1 1 1 -1` eine Inversion aller Koordinaten am Ursprung vorgenommen.³⁵ In Fällen, in denen x einen Wert zwischen 0 und 1 annimmt (eine sinnvolle Standardabweichung sei vorausgesetzt), liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Inversionsverzwillingung (*racemic twinning*) vor, der *Flack*-Parameter x gibt dann den Anteil der Zwillingsdomänen an. Zumeist nimmt x hierbei den idealerweise erwarteten Wert an, liegt also bei vorhandener Inversionsverzwillingung in der Nähe von $x \approx 0,5$ (wobei zu prüfen ist, ob die korrekte Raumgruppe wirklich azentrisch ist).^[248]

Behandlung von Zwillingskristallen Im Falle von Zwillingskristallen kann eine Strukturverfeinerung nur gelingen, wenn es methodisch möglich ist, den Beitrag jedes Zwillingsindividuum einzeln zu berücksichtigen. Die notwendige Voraussetzung hierzu ist zunächst das Erkennen einer Verzwillingung. Je nach Art der Verzwillingung (siehe hierzu [249, 250] für eine Übersicht) ist eine anschließende Strukturlösung und -verfeinerung mit der SHELX-Software vergleichsweise einfach bis aufwendig.^[251] Die im vorherigen Abschnitt vorgestellte Inversionsverzwillingung ist dabei der harmloseste Fall. Überlagern sich die Beugungsbilder der Zwillingsdomänen vollständig (meroedrische Zwillinge), dann kann bei Kenntnis des Zwillingsgesetzes eine Verfeinerung über die Befehle TWIN (mit Angabe der Zwillingsmatrix) und BASF erfolgen. In anderen Fällen (partiell meroedrische, pseudo-meroedrische bzw. nicht meroedrische Zwillinge) ist jeweils eine dem Problem angepasste Behandlung der Intensitätsdaten vonnöten, die zum Ziel hat, die Beiträge der einzelnen Zwillingsindividuen zum Beugungsbild voneinander zu trennen, um mit einem Satz korrekter Intensitätsdaten die Struktur lösen und verfeinern zu können. Die Vorgehensweise in

³⁵In Einzelfällen muß auch die Raumgruppeninformation angepasst werden, z. B. durch Umkehrung der Transformationskomponenten von Schraubenachsen.

diesen Fällen schildert *Massa* unter besonderer Berücksichtigung der Fehler, Fallen und sonstigen Schwierigkeiten.^[135, 234] Im Rahmen dieser Arbeit wird in Abschnitt 24 ausführlicher auf die Zwillingsproblematik des IrZn₂ eingegangen (Zwillingsbildung im trigonalen bzw. hexagonalen Kristallsystem).

7.4 Strukturmodellbasierte Reflexprofilanpassungen nach der *Rietveld-Methode*

Einleitung Die Ergebnisse der röntgenographischen Experimente an Einkristallen und Pulvern lassen sich mittels der von *Rietveld* entwickelten Methode zusammenführen und im Idealfall wechselseitig bestätigen.^[252, 253]

Die *Rietveld*-Methode stellt ein Verfahren zur Profilanpassung dar, indem der Kurvenverlauf eines experimentellen Pulverdiffraktogramms durch eine analytisch darstellbare Profilfunktion angenähert wird.^[254] Die Profilfunktion entsteht durch Faltung (Konvolution) einer, zumeist polynomial modellierten, Untergrundfunktion, mit den Reflexprofilfunktionen an den Orten der auftretenden *Bragg*-Reflexe. Alternativ kann die Untergrundfunktion auch durch eine nach der *Gauß*schen Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme an ausgesuchten Stützstellen angepasste Kurve beschrieben werden. Der wesentliche Unterschied zu anderen Profilanpassungsmethoden liegt in der Verwendung eines Strukturmodells begründet, so daß den verfeinerten Parametern in der Regel eine echte physikalische oder kristallographische Bedeutung zukommt. Eine Ausnahme hiervon stellen nur die grundsätzlichen Skalierungs- und Modellierungsfaktoren dar, die zu Beginn einer Verfeinerung zur Herstellung einer groben Übereinstimmung zwischen gemessenen (y_o) und berechneten (y_c) Intensitätswerten benötigt werden.

Geeignete Diffraktogramme der intermetallischen Phasen wurden zumeist mit der *X'Pert Plus*-Software verfeinert.^[236] Im Fall der inkommensurabel modulierten Phase IrZn₃ wurde die Verfeinerung mit *Jana2000* bzw. *Jana2006* durchgeführt (zur Anwendung der Software in diesem Fall siehe [237]).

Der grundlegende Ansatz der *Rietveld*-Methode besteht in der Minimierung der Größe

$$S_y = \sum_i w_i (y_i^o - y_i^c)^2 \quad (7.4.1)$$

worin y_{oi} die beobachtete und y_{ci} die berechnete Intensität an der i -ten Stützstelle sind. Der Faktor $w_i = 1/y_i^o$ stellt einen Gewichtungsfaktor dar. Die berechnete Intensität ergibt sich aus einer Reihe von Faktoren zu

$$y_i^c = y_i^b + s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i^o - 2\theta_K^c) P_K A. \quad (7.4.2)$$

Es sind y_i^b die Untergrundintensität an der i -ten Stützstelle, s ist ein globaler Skalierungsfaktor, K repräsentiert die *Miller*-Indizes h, k, l für einen *Bragg*-Reflex, L_K steht für Korrekturfaktoren, die sich vorrangig aus der Diffraktometergeometrie ergeben (*Lorentz*-, *Polarisations*-, *Multiplizitätsfaktor*), F_K steht für den Strukturfaktor des K -ten *Bragg*-Reflexes, ϕ kennzeichnet die beugungswinkelabhängige Reflexprofilfunktion, P_K beschreibt einen Term für eine evtl. bevorzugte Orientierung der Kristallite und A bezeichnet einen allgemeinen Absorptionsfaktor.

Die verwendete Untergrundfunktion ist in der Regel ein Polynom höheren Grades (z. B. vom Grad sechs), dessen Koeffizienten, denen keine besondere physikalische Bedeutung zukommt, frei verfeinerbar sind. Als Reflexprofilfunktion wird häufig eine Lorentzfunktion f_L verwendet, evtl. auch mit einer Beimischung einer Gaußfunktion f_G derart, daß $f = \eta f_L + (1 - \eta) f_G$ gilt (pseudo-*Voigt* Profilfunktion). Für die exakte Definition der Profilfunktion und des Strukturfaktors sei auf die einschlägige Literatur bzw. die Dokumentation der jeweiligen Verfeinerungssoftware verwiesen.^[255]

Die Modellierung der beugungswinkelabhängigen Variation der Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM, Formelzeichen H) erfolgt (in der X'Pert Software) durch die Funktion

$$H_{hkl,G} = (W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta)^{\frac{1}{2}} \quad (7.4.3)$$

für den *Gauß*kurvenanteil und (in Jana2000 zusätzlich³⁶) durch die Funktion

$$H_{hkl,L} = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (7.4.4)$$

für den *Lorentz*kurvenanteil der Signalform.^[256]

Bei der praktischen Umsetzung der Methode ist zu beachten, daß der Verfeinerungsalgorithmus in vielen Fällen empfindlich auf die Reihenfolge und Art der freigegebenen Parameter reagiert. Ferner besteht die Gefahr, daß der Algorithmus auf ein falsches Minimum hin konvergiert, und zwar in einem sehr viel größeren Maße als dies bei der Verfeinerung eines Strukturmodells an Einkristalldaten der Fall wäre. Dies führt dazu, daß üblicherweise eine Verfeinerungsstrategie verfolgt werden muß, in der die zu verfeinernden Parameter in einer vorbestimmten Reihenfolge und evtl. auch unabhängig voneinander bzw. aneinander gekoppelt freigegeben werden. In der Praxis bedeutet dies, daß zuerst solche Parameter verfeinert werden, die eine grobe Anpassung, ein „Einrasten“ der Profilfunktion in das gemessene Intensitätsmuster, ermöglichen (Skalierungsfaktor, Ursprungsverschiebung, Koeffizienten der Untergrundfunktion, Gitterparameter). Erst danach werden solche Parameter freigegeben, die eine Feinanpassung der Daten ermöglichen (Signalbreitenparameter – dabei zuerst W , später evtl. auch V und U , Peakformparameter, Asymmetrieparameter, Parameter der bevorzugten Orientierung, Atomkoordinaten – vollständig oder teilweise, zunächst vor allem für die Schweratomlagen). Zuletzt kann die Verfeinerung der (zumeist) isotropen Auslenkungsparameter versucht werden. Auch hier empfiehlt sich oftmals die Kopplung von Parametern, indem z. B. der isotrope Auslenkungsparameter für eine Gruppe ähnlicher Atome gemeinsam verfeinert wird. Teilweise sind einzelne Parameter auch auf sinnvolle Werte zu fixieren, um die physikalisch sinnvolle Verfeinerung der restlichen Parameter zu gewährleisten. Bei der Beurteilung hilft oftmals auch ein Blick auf die Korrelationsmatrix, um redundante Parameter zu vermeiden, sowie größere Korrelationen zu bemerken, die dazu führen können, daß verfeinerte Parameter ihre physikalische Aussagekraft verlieren (die Änderung des einen Parameters kann bei korrelierten Parametern durch eine Änderung des anderen Parameters kompensiert werden, so daß der Wert beider Parameter weniger gut bestimmbar wird; Korrelationen treten

³⁶Die verfeinerbaren Parameter W , V , U , X und Y zur Beschreibung der Reflex-Halbwertsbreiten werden in Jana2000 bei Verwendung der Pseudo-Voigt-Profilfunktion und entsprechend ihrer Zuordnung zur jeweiligen Basis-Profilfunktion als GW , GV , GU und LX , LY bezeichnet.

vor allem zwischen solchen Parametern auf, deren Verfeinerung „dieselbe“ Koordinatenachse betreffen, z. B. die Parameter der Ursprungsverschiebung und der Gitterkonstanten, die beide die Reflexlage auf der Beugungswinkelskala bestimmen).

Zur Beurteilung der Güte eines nach der *Rietveld*-Methode verfeinerten Strukturmodells werden üblicherweise mehrere Kriterien herangezogen, die simultan erfüllt sein sollten. Zum einen sollten die Residualwerte (mit I_K der „wahren“, d. h. auf das Strukturmodell bezogenen Intensität; für die Formeln zur *Goodness-of-fit* und zur *Durbin–Watson*-Statistik d siehe z. B. [255])

$$R_e = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i (y_i^o)^2}} \quad R_{wP} = \sqrt{\frac{S_y}{\sum w_i (y_i^o)^2}} \quad R_P = \frac{\sum |y_i^o - y_i^c|}{\sum y_i^o} \quad R_B = \frac{\sum |I_K^o - I_K^c|}{\sum I_K^o} \quad (7.4.5)$$

im Verlauf der Verfeinerung konvergieren und im letzten durchgeführten Verfeinerungsschritt hinreichend niedrige Werte annehmen. Ab welcher Grenze man diese Bedingung erfüllt sieht, ist zwar nicht völlig frei von Willkür zu entscheiden und bedarf daher in der Regel einer Diskussion, aber sicher auch von der Komplexität des Verfeinerungsproblems abhängig. Als Maßstab können daher in der Literatur beschriebene und von der Problemstellung ähnlich geartete Verfeinerungen dienen. Wichtiger als das Erreichen niedriger Residualwerte erscheint zudem die Qualität der Profilanpassung, die zudem „in einem Augenblick“ visuell überprüft werden kann. Häufig auftretende Fehler und Unzulänglichkeiten in der Verfeinerung besitzen typische Ausprägungen in der Differenzkurve,^[256] als Beispiel sei hier nur das Vorliegen einer bevorzugten Orientierung der Kristallite genannt, das sich in einer, für ausgezeichnete Reflexklassen stark unterschiedlich ausfallenden Anpassungsgüte der Reflexintensitäten bemerkbar macht. Außerdem sollte das verfeinerte Strukturmodell einer abschließenden Prüfung seiner (struktur-)chemischen Plausibilität standhalten, z. B. indem alle interatomaren Abstände innerhalb charakteristischer, von ähnlichen Verbindungen abgeleiteten Bindungslängenbereichen liegen, oder indem die Abweichungen der fraktionellen Atomkoordinaten im Hinblick auf ein aus Einkristalldaten abgeleitetes Strukturmodell minimal ausfallen. Im besten Fall kann die kritische Begutachtung der thermischen Auslenkungsellipsoide, ihrer Form und relativer Orientierung, aufschlußreiche Hinweise auf Fehler des Strukturmodells oder seiner Verfeinerung liefern. Ein Beispiel, das ein falsches Strukturmodell durchaus zu einer, selbst auf den zweiten Blick akzeptabel erscheinenden *Rietveld*-Verfeinerung verwendet werden kann, und das vernachlässigbar erscheinende Diskrepanzen als Indizien für das richtige Strukturmodell gewertet werden können, gibt [257]. Empfehlungen allgemeiner Art zur praktischen Verfahrensweise bei der Anwendung der *Rietveld*-Methode sind in [256] zusammengefasst.

Abschließend sei angemerkt, daß die angegebenen Standardabweichungen der Ergebnisse einer *Rietveld*-Verfeinerung zunächst ausschließlich auf die Statistik der Zählraten zurückzuführen sind. Dies führt immer wieder zu kritischen Diskussionen, da sämtliche systematischen Fehler, die in der Regel zu deutlich größeren Standardabweichungen führen, unberücksichtigt bleiben. Dennoch bleibt es nach Meinung des Autors ein valides Verfahren, sofern man sich dieser einschränkenden Aussagekraft der Standardabweichungen bewußt ist, die Ergebnisse genau so anzugeben, wie sie sich aufgrund der statistischen Fehleranalyse ergeben (siehe dazu auch einen Kommentar in [237]). Um einen Eindruck über die „wahre“ Genauigkeit z. B. von Gitterparameterangaben zu erhalten, empfiehlt sich ein Vergleich mit Resultaten, die an Einkristalldaten gewonnen wurden.

7.5 Feinbereichselektronenbeugung & hochauflösende Transmissions-elektronenmikroskopie

HRTEM Die Zuhilfenahme der hochauflösenden Transmissions-elektronenmikroskopie (*high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) stellt eine, wenn nicht oft die einzige, Möglichkeit dar, Informationen über die *Realstruktur* einer Phase zu erhalten. Sie ist damit komplementär zu Beugungsexperimenten am „idealen“ Einkristall zu sehen, da sich dort prinzipiell nur ein translatorisch *gemitteltes* Bild der Struktur ergibt. Defekte innerhalb der Struktur machen sich im Beugungsexperiment erst dann, und dann meist störend, bemerkbar, wenn sie so gehäuft auftreten, daß dadurch die Fernordnung überwiegend – im Extrem bis hin zum vollständig amorphen Zustand – gebrochen wird, oder insofern sie selbst translationsperiodisch ausordnen, und sich die dann vorliegende Überstruktur durch zusätzlich zu beobachtende *Bragg*-Reflexe zu erkennen gibt. Im Idealfall lässt sich eine Abbildung der Struktur mit atomarer Auflösung erzielen, was insbesondere zur Untersuchung von Realstrukturphänomenen wie Versetzungen, Korngrenzen oder Stapelfehler genutzt wird.

SAED Dem Welle-Teilchen-Dualismus gemäß besitzen Elektronen aber auch selbst Welleneigenschaften und können, aufgrund der vergleichbaren Größenordnung ihrer Wellenlänge und der Gitterabstände in Kristallen von diesen gebeugt werden, wobei der Elektronenstrahl, anders als bei Röntgenstrahlung, nicht mit der Elektronenhülle, sondern vorrangig mit dem Atomkern in Wechselwirkung tritt. Daher genügt bereits ein kleines Probenvolumen mit einer vergleichsweise geringen Anzahl an Wiederholeinheiten, um intensitätsstarke Beugungsbilder zu erhalten. Aus diesem Grund ist die Methode der Feinbereichselektronenbeugung (*selected area electron diffraction*, SAED) hervorragend geeignet, um kleinste Probenbereiche, die möglicherweise nur Verunreinigungen, manchmal aber auch bislang unentdeckte Phasen bedeuten, nachzuweisen und Verkippungsexperimente erlauben die vollständige kristallographische Charakterisierung mikrobis nanometergroßer Domänen. Einschränkend sei darauf hingewiesen, daß die höhere Intensität des Primärstrahls in einem Elektronenbeugungsexperiment in der Regel zu Mehrfachbeugungseffekten führt, weshalb die Intensitäten der *Bragg*-Reflexe nur unter besonderen Bedingungen dazu geeignet sind, um aus ihnen Strukturinformationen zu gewinnen, so wie dies im Einkristall-Röntgenbeugungsexperiment beinahe „routinemäßig“ geschieht. Einen Überblick über den Einsatz der Elektronenbeugung zur Aufklärung komplexer Strukturen gibt [258].

Weitere Methoden Von den unzähligen speziellen elektronenmikroskopischen Techniken seien noch drei weitere genannt, die im Rahmen dieser Arbeit zwar nicht verwendet, aber für fortgeschrittene Studien von Interesse sein könnten. Dies ist einmal die Elektronenbeugung mit konvergentem Strahl (*convergent beam electron diffraction*, CBED), mit der die zweifelsfreie Bestimmung der Raumgruppe, einschließlich der eindeutigen Bestimmung des korrekten Enantiomorphen bei chiralen Kristallen möglich ist.^[259–262] Dann, zum zweiten, die Dunkelfeldabbildung der Realstruktur (*dark field imaging*, DF-HRTEM), mittels der beispielsweise Inversionsantiphasendomänen deutlich sichtbar gemacht werden können.^[14] Schließlich gibt es speziellere Arten der Dunkelfeldabbildungen in Kombination mit einem besonderen Arbeitsmodus des Elektronenmikroskopes (*high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy*, HAADF-

STEM), anhand derer Teilstrukturen, insbesondere hinsichtlich ihres unterschiedlichen Elementkontrastes (Z -Kontrast), so gut abgebildet werden können, daß in Einzelfällen z. B. eine, zur Entwicklung des Strukturmodells einer Realstruktur betriebene, direkte Bestimmung der Atomkoordinaten möglich ist.^[263] In einem anderen Fall kann die Methode dazu benutzt werden die langewährende Frage nach der Lokalisation der Atome in aperiodischen Kristallen, speziell Quasikristallen, zu beantworten.^[264]

Die Abbildung und Bestimmung der inkommensurabel modulierten Realstruktur des IrZn_3 wäre auf direktem Wege möglich, wenn es in irgendeiner Weise gelänge, selektiv die primären Netze der Kristallstruktur und damit in direkter Weise die Anzahl und Anordnung der formalen Defektstellen abzubilden.

Für eine allgemeine Übersicht über Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie sei auf [265] verwiesen.

Experimente Elektronenmikroskopische Untersuchungen an ausgewählten, die Phasen IrZn_3 , IrZn_2 , IrZn und $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ enthaltenden Präparaten, erfolgten in Zusammenarbeit mit Lorenz Kienle und Viola Duppel vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Genauere Informationen zu den untersuchten Proben gibt Tab.14. Als Elektronenmikroskop stand ein Philips CM30ST zur Verfügung, welches mit einer LaB_6 -Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben wurde (Koeffizient der sphärischen Aberration $C_S = 1,15$ mm).

Tab. 14: Kenndaten der transmissionselektronenmikroskopisch untersuchten Proben (Zusammensetzungen aus EDX-Analysen; * = im Falle der Probe zq18 treten als Nebenphasen zusätzlich IrZn_2 und $\text{Ir}(\text{Zn})$ auf).

Probe	Phase	Zusammensetzung	vgl.
		Zur Synthese verwendetes Temperaturprogramm	
sk01	IrZn_3	$\text{Ir}_{24(1)}\text{Zn}_{76(1)}$	19
		RT \rightarrow 11 h \rightarrow 1250 °C(20 min) \rightarrow 1 h \rightarrow 1050 °C \rightarrow 3 d \rightarrow 600 °C \rightarrow L \rightarrow RT	
ch11	$\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$	$\text{Ir}_{26(2)}\text{Mg}_{7(1)}\text{Zn}_{68(1)}$	23
		RT \rightarrow 5 h \rightarrow 1000 °C(1 h) \rightarrow 8 h \rightarrow 800 °C(6 h) \rightarrow Q \rightarrow RT	
ch13	$\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$	$\text{Ir}_{24(2)}\text{Mg}_{12(5)}\text{Zn}_{64(3)}$	23
		RT \rightarrow 5,5 h \rightarrow 1100 °C(1 h) \rightarrow 8 h \rightarrow 800 °C(6 h) \rightarrow Q \rightarrow RT	
sfdta	IrZn_2	$\text{Ir}_{27,7(6)}\text{Zn}_{72,3(6)}$	24
		RT \rightarrow 200 °C/h \rightarrow 1400 °C(10 min) \rightarrow 2000 °C/h \rightarrow RT	
swe07	IrZn_2	$\text{Ir}_{33(1)}\text{Zn}_{67(1)}$	24
		1. RT \rightarrow 200 °C/h \rightarrow 600 °C(2 d) \rightarrow 200 °C/h \rightarrow RT; 2. RT \rightarrow 6,5 h \rightarrow 1300 °C(20 h) \rightarrow E \rightarrow RT	
zq18	IrZn^*	$\text{Ir}_{50(1)}\text{Zn}_{50(1)}$	17, 24
		1. RT \rightarrow 120 °C/h \rightarrow 1000 °C(60 h) \rightarrow 120 °C/h \rightarrow RT; 2. RT \rightarrow 200 °C/h \rightarrow 1300 °C(12 h) \rightarrow 30 min \rightarrow 1200 °C(5 h) \rightarrow E \rightarrow RT	

Probenpräparation Zur Probenvorbereitung wurden einige Milligramm Substanz fein vermahlen und in Aceton als Suspensionsmittel aufgeschlämmt. Ein mit einer perforierten Kohlenstoffmembran beschichtetes Kupfernetz diente als Träger, um damit noch nicht sedimentierte Kristallite

geeigneter Größe aus der Suspension aufzunehmen. Nach erfolgter Positionierung der Probe im Strahlengang des Mikroskops (Philips CM30ST, 300 kV, LaB₆-Kathode, Koeffizient der sphärischen Abberation $C_s = 1,15$ mm) und erfolgreicher Suche nach Partikeln mit elektronentransparenten Bruchrändern wurde im Beugungsmodus des Mikroskops die Orientierung des untersuchten Partikels überprüft und mit eventuellen kristallographischen Vorkenntnissen verglichen. Bei geeigneter Orientierung konnten anschließend mittels einer CCD-Kamera (Gatan Multiscan) hochaufgelöste Abbildungen der Realstruktur aufgenommen werden. Die Aufbereitung (eingeschlossen einer Fourier-Filterung) und Auswertung der Daten erfolgte unter Verwendung des Programms Digital Micrograph (Version 3.6.1, Fa. Gatan). Den beobachteten SAED-Abbildungen zum Vergleich gegenübergestellte Simulationen ließen sich, auf Grundlage der kinematischen Beugungstheorie, mit Hilfe des EMS Programmpakets erzeugen.^[266] Zusätzlich zu den abbildenden Funktionen war es möglich, die durch den Elektronenbeschuß in der Probe erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung zu detektieren, und dadurch eine Elementaranalyse vorzunehmen (EDX, Si(Li)-Detektor mit Ultradünnsfenster, Noran, Vantage System; vgl. 7.6).

7.6 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Allgemeines Die Untersuchungen wurden an einem CamScan 4DV Rasterelektronenmikroskop (Wolfram-Kathode, Beschleunigungsspannung $U_{acc.}$: 20 kV) mit eingebautem röntgenspektrometrischen Mikroanalysesystem (Tracor-Voyager System, Si(Li)-Detektor mit Ultradünnsfenster, Fa. Noran Instruments) durchgeführt.

REM Zur Bilderzeugung wird der Elektronenstrahl rasterartig über die Probe geführt, wobei von der Probe emittierte Sekundär- und Rückstreuielektronen durch einen Szintillationszähler detektiert werden. Das ortsabhängige Signal wird elektronisch verstärkt und als Topographiekontrast auf dem Schirm einer Elektronenröhre sichtbar gemacht. Emittierte Röntgenstrahlung kann darüberhinaus zur chemischen Mikroanalyse verwendet werden. Zur Probenvorbereitung wurden einzelne Partikel unter Verwendung doppelseitig klebender Graphit-Folie auf Aluminium-Trägern fixiert und staubgeschützt aufbewahrt. Geeignet sind mikrokristallines, pulverförmiges Material; Kristalle; häufig auch Teile der Ampullen- oder Tiegelwand mit Kristallaufwachsungen. Als unbedingte Anforderungen an die Probe gilt die Abwesenheit leichtflüchtiger Verbindungen³⁷ und ein gewisses Maß an elektrischer Leitfähigkeit. Nichtleitende Proben laden sich unter dem Elektronenstrahl extrem auf und können – mit großer Wucht weggeschleudert – den Detektor zerstören. Abgesehen davon vermindern sie die Abbildungsqualität erheblich. Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen besitzen sämtlich ein Mindestmaß an elektrischer Leitfähigkeit, so daß nur in Ausnahmefällen eine Vorbehandlung der Probe notwendig war (z. B. bei der Untersuchung von Kristallen, die auf der Wandung der Quarzglasampulle aufgewachsen waren und in diesem Zustand rasterelektronenmikroskopisch abgebildet bzw. mikroanalytisch untersucht werden sollten. Dann wurde eine Bedampfung mit Kohlenstoff (Sputter coater S150B, Fa. Edwards) durchgeführt

³⁷Enthält die Probe solche Stoffe, werden ihr diese im Hochvakuum augenblicklich entzogen, was zu Abbildungsartefakten führen kann. Darüberhinaus erfolgt die Kondensation an kälteren Oberflächen (mögliche Kontamination der Probe oder Schädigung des Detektorfensters).

und die bedampfte Probe, zur Ableitung der statischen Elektrizität, mit Kohlenstofflack kontaktiert (Leit-C nach Göcke, Conductive Carbon Cement, Fa. Neubauer Chemikalien). Aufgrund der höheren Auflösung und Tiefenschärfe, die mit einem Rasterelektronenmikroskop erreicht werden, können detaillierte Studien zur Kristallmorphologie durchgeführt werden, wobei sich speziell die Kombination mit den aus der Mikroanalyse gewonnenen Informationen als besonders vorteilhaft erweist.

EDX Zur Mikroanalyse wird der Primärstrahl des Rasterelektronenmikroskops auf einen kleinen Bereich der Probe fokussiert. In Abhängigkeit vom Impuls der Primärstrahl-Elektronen, d.h. von der verwendeten Beschleunigungsspannung (siehe oben) können kernnahe Elektronen aus den Atomen der Probe herausgeschlagen werden, woraufhin das System durch Besetzung der Löcher mit Hüllenelektronen unter synchroner Aussendung von Röntgenquanten relaxiert. Ein mit dem Rasterelektronenmikroskop gekoppeltes energiedispersives Röntgenmikroanalyzesystem erlaubt die Detektion der Strahlung mit ihrem elementcharakteristischen Energie- und Intensitätsspektrum (qualitativer Elementnachweis). Eine semiquantitative Elementbestimmung ist möglich, da die Intensitätsverhältnisse der gemessenen Emissionen proportional zu den Stoffmengenanteilen der Elemente sind (unter Berücksichtigung der unterschiedlichen, elementspezifischen Wirkungsquerschnitte). In der Mehrzahl der in dieser Arbeit beschriebenen Quantifizierungen wurde keine vorherige Kalibration mittels einer Standardsubstanz durchgeführt, so daß mit der Methode weniger die absolute Bestimmung der Zusammensetzung erzielt werden konnte, denn die relative Schwankung der Zusammensetzung innerhalb einer Probengrundgesamtheit. Dennoch konnte keine größere Abweichung zwischen den nominellen Einwaagen und den durch EDX ermittelten Mittelwertzusammensetzungen festgestellt werden. Für Zwecke der Kalibrierung standen ansonsten innerhalb des Ir-Zn-Systems die Phasen Ir₇Zn₁₉ und IrZn zur Verfügung, die sich durch eine verschwindende, d. h. röntgenographisch nicht erfassbare Phasenbreite auszeichnen.

Zum qualitativen Elementnachweis wurden die Ir-*L*, Ir-*M*, Zn-*K*, Zn-*L* und Mg-*K* Linien berücksichtigt, sowie die O-*K* Linie als Referenzlinie zum Nachweis oxidischer Verunreinigungen. Die Quantifizierung erfolgte zumeist über die Ir-*M*, Zn-*L* bzw. seltener über die Ir-*L*, Zn-*K* Linien.

Der Vorteil der EDX-Analyse besteht in der Schnelligkeit mit der eine Phasenanalyse durchgeführt werden kann, und der Möglichkeit selbst kleinste Kristalle auf ihre Zusammensetzung zu überprüfen. Nachteilig wirkt sich die große Fehlerbreite aus, die selbst unter optimalen Bedingungen und mit Kalibration einige Prozent betragen kann. Enorme Abweichungen (bis zu 30 %) ergeben sich zum Beispiel, wenn die emittierte Strahlung teilweise durch die Probe abgeschirmt wird (Messung an exponierten Stellen empfehlenswert), durch Signalinterferenzen der zu quantisierenden Elemente oder durch Wahl der falschen (weil nicht optimal angeregten) Linie eines Elements. Eine allgemeinverständliche Einführung gibt [267], eine umfassende Darstellung liefert [268].

7.7 Differenzrasterkalorimetrie

Meßmethode Zustandsänderungen, bei denen Energie in Form von Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, können thermoanalytisch verfolgt werden. Die Probe wird hierzu zusammen

mit einer inerten, d.h. phasenumwandlungsfreien Referenzsubstanz ungefähr gleicher Masse einem linearen Temperaturprogramm unterworfen. In der Praxis wird hierzu einfach ein Leertiegel verwendet. Kommt es dabei in der Probe zu endo- oder exothermen Umwandlungsprozessen wird über das Differenzthermoelement, d.h. gegeneinander geschaltete Thermopaare von Probe und Referenz, ein Abweichen vom sonst linearen Temperaturverlauf registriert (Differenzrasterkalorimetrie, DSC). Um mit höherer Empfindlichkeit messen und geringste Temperaturdifferenzen sichtbar machen zu können, kann auch stattdessen die erste Ableitung der Temperaturverlaufskurve nach der Zeit aufgezeichnet werden (Differentialthermoanalyse, DTA). Aus der Lage der Signale lassen sich die jeweiligen Umwandlungstemperaturen ablesen, die Orientierung liefert die Art des Prozesses (endo-/exotherm) und über die Integration der Signalfäche ist prinzipiell die dazugehörige Umwandlungsenthalpie bestimmbar.

Probenpräparation Zur Probenvorbereitung werden 20 bis 40 mg der zu untersuchenden Substanz gasdicht in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen. Alternativ wird eine gleiche Menge in Molybdän- oder Tantaliegel eingeschweißt (Schweißstromstärken: $I_{\text{Mo}} = 100 \text{ A}$, $I_{\text{Ta}} = 40 \text{ A}$), wobei sich aus diesen Elementen gefertigte Metalltiegel nur als bedingt inert gegenüber den untersuchten binären Ir-Zn-Legierungen erwiesen (vgl. Abschnitt 23.1.2). Die Abmessungen der verwendeten Tiegel gibt Tab. 15, die verwendete Kennzeichnung illustriert eine Schemazeichnung der verwendeten Metalltiegel in Abb. 24. Die „Deckeldicke“ d bezeichnet bei Quarzglasampullen die Länge der Abschmelzstelle, entsprechend bezieht sich die Innenhöhe h_i auf das abgeschmolzene Volumen.

Tab. 15: Abmessungen der zur Thermonalyse verwendeten, gasdicht verschließbaren Container. Darin sind: h = Gesamthöhe, h_i = Innenhöhe, \varnothing_a = Außendurchmesser, \varnothing_d = Deckeldurchmesser, \varnothing_i = Innendurchmesser, w = Wandstärke (Mantel), d = Deckeldicke, b = Bodendicke.

Containermaterial	Abmessungen/mm							
	h	h_i	\varnothing_a	\varnothing_d	\varnothing_i	w	d	b
Quarzglas	14–18	8–12	5	–	3	1	6–10	1,5–2
Molybdän	10	9	5	4,3	4	0,5	1	0,5
Tantal	10	7,6	5	4	3,6	1,2	2,4	0,4

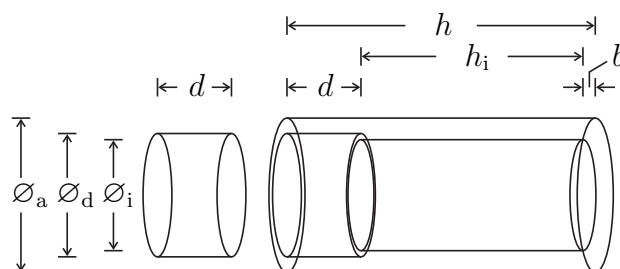


Abb. 24: Skizze eines zur Differenzrasterkalorimetrie verwendeten Tiegels. Die Kennzeichnung der Abmessungen entspricht jener in Tab. 15.

Schließlich gelten, wie man sich anhand von Abb. 24 leicht selbst versichern kann, die folgenden Beziehungen:

$$h = d + h_i + b, \quad w = \frac{\varnothing_a - \varnothing_i}{2}, \quad V_i = \pi \left(\frac{\varnothing_i}{2} \right)^2 h_i, \quad (7.7.1)$$

worin V_i das Tiegelinnenvolumen darstellt.

Das Probenbehältnis wird anschließend, zusammen mit dem als Referenz benutzten Leertiegel auf dem Probenhalter des Meßkopfes (DSC-1500) positioniert und in die Probenkammer der Messapparatur (SetSys 16/18, Fa. Setaram) verbracht. Die Temperaturmessung erfolgte mittels Pt/PtRh 10% Thermoelementen. Proben- und Ofenraum wurden evakuiert und vor und während der Messung mit Argon durchspült.

Kalibrierung Die Temperaturkalibrierung erfolgte für die jeweils verwendeten Containermaterialien durch die Bestimmung der Schmelzpunkte von darin eingeschlossenen Proben reiner Elemente. Die Bestimmung erfolgte bei drei unterschiedlichen Temperaturraten von 5, 10 und 20 K/min und als Doppelbestimmung. Als Referenzsubstanzen wurden die Metalle Au (99,9%, Fa. ChemPur, $\vartheta_m = 1064 \text{ °C}$), Ag (99,9%, Fa. ChemPur, $\vartheta_m = 962 \text{ °C}$) und Zn (99,9999%, Fa. ChemPur, $\vartheta_m = 419,6 \text{ °C}$) verwendet. Auf eine Kalibrierung bezüglich der Umwandelungsenthalpien^[269] wurde verzichtet. Die hierzu proportionalen, nicht kalibrierten Meßwerte (in $\mu\text{V s mg}^{-1}$) wurden allerdings bei zyklischer Temperaturführung zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit des Ausmaßes thermischer Effekte herangezogen.

Die Abbildung des Ergebnisses einer typischen Thermoanalyse zeigt Abb. 25.

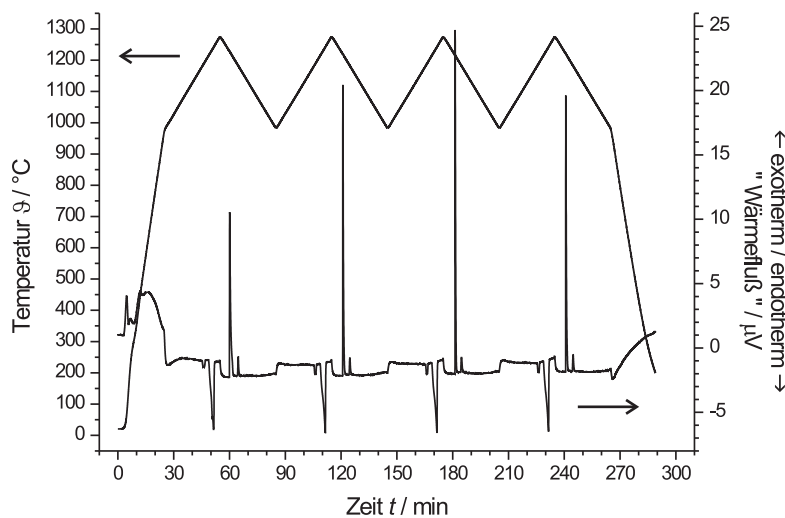


Abb. 25: Thermogramm zur Bestimmung des Schmelzverhaltens einer Probe der Phase IrZn_3 (SW12). Während die Probe zusammen mit einem Referenztiegel einem zyklischen Temperaturprogramm unterworfen wird, wird die Differenz der an Proben- und Referenztiegel abfallenden Thermospannung bestimmt, die sich proportional zum jeweils vorliegenden Wärmefluß verhält. Man beachte die deutlichen „Einschwingeffekte“, die insgesamt gute Reproduzierbarkeit der thermischen Effekte, sowie die geringe Verschiebung der gemessenen zur vorgegebenen Temperatur (vgl. Gl. (18.1.1); $\vartheta_{\text{Ist}} \approx \vartheta_{\text{Soll}} - 30 \text{ °C}$).

7.8 Messung der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit

Meßmethode Die Messung der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit erfolgte nach einer *Vierpunktmethode*. Eine solche Meßanordnung besitzt den Vorteil, daß die damit bestimmten Widerstandswerte unabhängig von den unbekanntem, aber nicht zu vernachlässigenden Widerständen sind, die sich aus der Kontaktierung der Probe ergeben. Allerdings setzt die Methode die genaue Kenntnis der Probenkörperabmessungen voraus, die – mit ihren Meßfehlern – in die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit eingehen.

Probenauswahl und -vorbereitung Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Vierpunktmethode setzt homogene Probenstücke geeigneter Größe voraus; das sind in der Regel solche, deren Abmessungen in mindestens einer Richtung mehr als einen Millimeter betragen. Homogenität ist idealerweise nicht nur bezüglich der Phasenreinheit, sondern auch im Hinblick auf das Gefüge der Legierung gewünscht, um Korngrenzeneffekte auf die Leitfähigkeit möglichst gering zu halten. Die genannten Voraussetzungen werden in unterschiedlich guter Weise von drei Arten der Probenauswahl bzw. vorbereitung erfüllt.

- (i) Vor allen anderen Möglichkeiten ist die Kontaktierung großer Einkristalle, d.h. solcher mit Abmessungen im Millimeterbereich, vorzuziehen. In einem solchen Fall dürfte man sicher sein, daß es sich bei der Probe um homogen zusammengesetztes Material handelte und die Messung verfälschende Korngrenzeneffekte auf ein Minimum reduziert wären. Unter Umständen wären sogar richtungsabhängige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit möglich.
- (ii) Alternativ lassen sich zylindrische Proben von einigen Millimetern Länge durch Aufschmelzen der zu untersuchenden Legierung in sonst zur röntgenographischen Analyse verwendeten Markröhrchen aus Quarzglas herstellen (Abb. 26). Dies setzt voraus, daß die in Frage stehende Substanz ein vorhersehbares und gut kontrollierbares Schmelzverhalten aufweist und sich beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Phase bildet. Die Ausbildung zylindrischer Schmelzlinge fällt zufallsbedingt, vor allem durch schwierig zu beeinflussendes Benetzungsverhalten der Legierung und durch die Bildung von Lunkern durch die Volumenabnahme bei ihrem Erstarren, in sehr unterschiedlicher Weise aus. Nach einer groben Abschätzung dürfte nur eines von drei durchgeführten Aufschmelzexperimenten zu dem gewünschten Ergebnis, d. h. Schmelzlinge mit über die Länge von einigen Millimetern gleichmäßigem Durchmesser, führen. Dann allerdings gestaltet sich z. B. die Bestimmung der Probengeometrie relativ einfach, so daß die spezifische Leitfähigkeit relativ genau bestimmt werden kann. Außerdem sind auch hier Korngrenzeneffekte in ihrer Bedeutung für das Messergebnis zu vernachlässigen.
- (iii) Lassen sich weder Einkristalle geeigneter Größe aussuchen, noch die Legierung zu einem zylindrischen Schmelzling präparieren, bleibt als dritte Möglichkeit die Herstellung eines Balkenpreßlings aus feinpulvrig gemörserter Substanz. Dazu werden Probenmengen von mindestens etwa 100 mg benötigt. Die Substanz wird bei Raumtemperatur bei einem zwei bis fünf Minuten einwirkenden Maximaldruck von $p = 20 \text{ kN}$ zu einem Balken von ideal 12 mm Länge, 2 mm Breite und, von der Probenmenge abhängig, variabler Höhe verpreßt.

Solchermaßen hergestellte Balkenpreßlinge setzen sich aus Körnern von einigen Mikrometern Durchmesser zusammen, an deren Grenzflächen ein höherer elektrischer Widerstand zu erwarten ist, als in der Volumenphase. Der Anteil dieser Grenzflächen am Gesamtvolumen ist zudem so beträchtlich, daß sich ein signifikanter Einfluß auf die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit erwarten läßt. Andererseits können nahezu probeunabhängig Balkenpresslinge hergestellt werden, so daß von dieser Methode, trotz ihrer Unzulänglichkeiten, am meisten Gebrauch gemacht wurde.

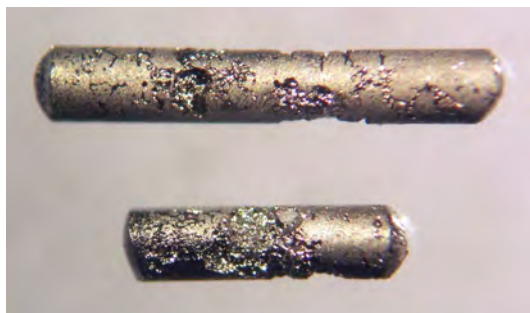


Abb. 26: Zylindrisch aufgeschmolzene Probenkörper des IrZn_3 für Messungen der elektrischen Leitfähigkeit. Das Aufschmelzen erfolgte in einer Quarzglaskapillare mit 0,7 mm Außendurchmesser. Der Durchmesser beider Probenkörper beträgt 0,6 mm, die Länge 3,9 mm (oben) sowie 2,4 mm (unten). Der Abstand der Kontakte zur Messung des Spannungsabfalls über der Probe betrug 2 mm. Der beim Erstarren der Schmelze an der Innenwandung der Kapillare anliegende Teil der Legierung ist oberflächlich leicht oxidiert und erscheint deswegen matt, verglichen mit den silberfarbenen glänzenden Oberflächen der beim Abkühlen entstandenen Hohlräume (Lunker). Siehe hierzu die Oberflächenbeschaffenheit eines Regulus des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (Abb. 258).

Meßvorrichtung Zur Bestimmung der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit wurde die als zylindrischer Schmelzling oder Balkenpreßling vorliegende Probe mit wenig Wärmeleitfähigkeitspaste (HTC *heat transfer compound*, Fa. Electrolube) auf einem Glimmerplättchen fixiert, welches seinerseits mit Wärmeleitfähigkeitspaste auf einem Kupferträger befestigt war. Der Kupferträger gestattet die Montage auf dem thermostatisierbaren Probenhalter der Leitfähigkeitsmessapparatur. Mittels einer Widerstandsheizung und einer Kühlung durch verflüssigtes Helium ist ein Temperaturbereich von 315 K bis etwa 4 K zugänglich, wobei aus Gründen der Temperaturstabilität praktisch nur bis 10 K gemessen wurde. Zur Kontaktierung der Probe dienten vier Silberdrähte von 250 μm Durchmesser, mittels schnelltrocknendem Silberleitlack (*Silver conductive paint*, Fa. RS Components) an dieser befestigt und an ihrem jeweils anderen Ende und parallel verlaufend an vier gegeneinander isolierte Metallkontakten gelötet. Die zwei außenliegenden Metallkontakte wurden mit den stromzuleitenden Kupferdrähten des Leitfähigkeitsmeßstands verlötet, die innenliegenden mit den Kupferdrähten eines Spannungsmeßgerätes. Eine Schemazeichnung des so aufgebauten Probenträgers gibt Abb. 27.

Die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes erfolgte in allen Fällen an Balkenpreßlingen, die aus feinpulvrig gemörserter Substanz hergestellt wurden.³⁸ Die Probenabmessungen wurden lichtmikroskopisch mit einer geschätzten Genauigkeit von 1/10 mm bestimmt. Der in Abb. 27 beschriebene Probenträger wurde über Lötverbindungen mit dem Meßkopf des Leitfähigkeitsmeßstandes verbunden, der sich innerhalb eines evakuierbaren Heliumkryostats (Fa. CTI-Cryogenics,

³⁸Alternativ könnten größere Kristalle, d. h. solche mit Abmessungen > 1 mm in mindestens einer Richtung, direkt kontaktieren; im Rahmen dieser Arbeit standen solche Kristalle aber nicht zur Verfügung.

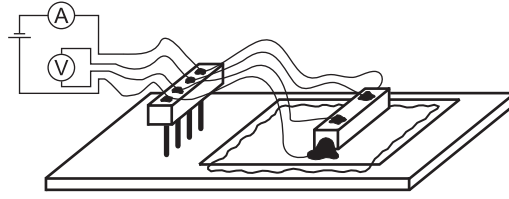


Abb. 27: Schemazeichnung des zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit verwendeten Probenträgers. Die Bestimmung erfolgt nach einer Vierpunktmethode durch Anlegen eines Gleichstroms an zwei äußere Kontakte bei gleichzeitiger Messung des Spannungsabfalls über zwei innere Kontakte.

Darmstadt) befand. Zur Regulierung der Temperatur diente eine elektrische Widerstandsheizung des Meßkopfs. Durch Heliumkühlung und Widerstandsheizung ließen sich die Leitfähigkeitswerte in einem Temperaturintervall von ≈ 4 bis 315 K bestimmen. Nach der jeweils abgewarteten Einstellung des thermischen Gleichgewichts für jeden Temperaturschritt erfolgte die Messung der an den inneren Kontakten abfallenden Spannung (Spannungsmessgerät 34420A, Fa. Hewlett Packard, Loveland) bei konstantem Strom (Konstantstromquelle R6144, Fa. Advantest, Tokyo). Der spezifische elektrische Widerstand ρ berechnet sich dann auf der Grundlage des *Ohmschen* Gesetzes

$$R = \frac{U}{I} = \text{const.} \tag{7.8.1}$$

zu

$$\rho = R \frac{hb}{l_i}, \tag{7.8.2}$$

worin h , b die Höhe und Breite (d.h. Querschnittsfläche) des Balkenpreßlings sind und l_i den Abstand zwischen den inneren Kontakten bezeichnet.

7.9 Messung magnetischer Eigenschaften

Meßprinzip Die Messung der magnetischen Eigenschaften der hergestellten Legierungen erfolgte mittels eines SQUID-Magnetometers (*superconducting quantum interference device*; Typ MPMS, Quantum Design). Das Messprinzip basiert auf dem *Josephson*-Effekt, nach dem es *Cooper*-Paaren in einem *Supraleiter* möglich ist, durch eine hinreichend dünne, isolierend wirkende Barriere, in einen sich anschließenden Supraleiter zu gelangen. Die Grundlage für dieses Verhalten bildet der *quantenmechanische* Tunneleffekt. Die *Cooper*-Paare auf beiden Seite der Barriere werden durch Wellenfunktionen beschrieben, die über die Tunnelbarriere miteinander wechselwirken können, d.h. aneinander gekoppelt sind. Eine Anordnung, die aus der Materialabfolge „Supraleiter – Normalleiter/Isolator – Supraleiter“ besteht, wird als *Josephson*-Kontakt bezeichnet. In der Praxis handelt es sich beispielsweise um eine Anordnung aus Niob und Nioboxid (Nb–NbO–Nb-Kontakt), von denen Niob unterhalb einer kritischen Temperatur von $T_c = 9,2$ K in den supraleitenden Zustand übergeht, während NbO sich durch einen hohen spezifischen Widerstand auszeichnet. Die niedrige kritische Temperatur des Nb-Supraleiters erfordert die Kühlung der Meßanordnung mit flüssigem Helium. Die in einem SQUID überwiegend realisierte Meßanordnung besteht im wesentlichen aus zwei, parallel geschalteten *Josephson*-Kontakten, über die ein konstanter Gleichstrom, aufgeteilt in zwei Teilströme, fließt. Ohne äußeres Magnetfeld sind die

Teilströme in Phase, während es unter der Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes zu geringfügigen Phasenverschiebungen der Teilströme kommt, die sich als *Interferenzen* im Gesamtstrom bemerkbar machen. Gleichzeitig verändert sich die zwischen den *Josephson*-Kontakten abfallende Spannung. Diese Spannungsänderung kann dazu benutzt werden, kleinste Veränderungen in der Stärke des äußeren Magnetfeldes in Einheiten des magnetischen Flußquants $\phi_0 = \frac{h}{2e}$ zu messen. Für eine vertiefte Abhandlung sei auf die Lehrbücher der Physik verwiesen, z.B. auf den instruktiven Essay zum Thema in [270].

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wurde zunächst immer die Magnetisierung \mathcal{M} als Funktion der Temperatur T gemessen. Aus dem Kurvenverlauf ließ sich entnehmen, ob es sich beim Magnetismus der untersuchten Probe um Dia- oder Paramagnetismus handelte, oder ob Hinweise auf das Vorliegen einer kooperativen magnetischen Wechselwirkung, z.B. Ferromagnetismus, vorlagen. In letzterem Fall konnte anhand der temperaturabhängigen Magnetisierung das Einsetzen der kollektiven magnetischen Ordnung verfolgt und die jeweilige kritische Temperatur T_c bestimmt werden.

Die Magnetisierung \mathcal{M} entspricht nach

$$\mathcal{M} = \frac{\mu}{V} \quad [\mathcal{M}] = \text{A m}^{-1} \quad (7.9.1)$$

dem magnetischen Moment μ pro Volumeneinheit. Sie ist über

$$\mathcal{M} = \chi_V H \quad (7.9.2)$$

der magnetischen Feldstärke H proportional, wobei als dimensionsloser Proportionalitätsfaktor die volumenbezogene magnetische Suszeptibilität χ_V auftritt. Die molare magnetische Suszeptibilität χ_{mol} berechnet sich daraus gemäß

$$\chi_{\text{mol}} = \chi_V V_m = \chi_V \frac{M}{\rho} \quad [\chi_{\text{mol}}] = \text{m}^3 \text{mol}^{-1}, \quad (7.9.3)$$

worin V_m das molare Volumen, M die molare Masse und ρ die Dichte darstellen. Anhand des Vorzeichens und der Größe des Zahlenwertes der magnetischen Suszeptibilität ist eine Klassifizierung der Materie hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften möglich. Man unterscheidet diamagnetische Stoffe ($\chi_V < 0$) von para- ($\chi_V > 0$) und ferromagnetischen Stoffen ($\chi_V \gg 0$). Dem in fester Materie allgegenwärtigen Diamagnetismus ist in einigen Fällen ein paramagnetischer Beitrag überlagert, wodurch sich die magnetische Suszeptibilität gemäß

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{para}}(T) \quad (7.9.4)$$

aus mehreren Komponenten zusammensetzt darstellen läßt, die außerdem nach ihrem temperaturabhängigen Verhalten unterschieden werden können. Außer dem stets vorhandenen temperaturunabhängigen, diamagnetischen Term χ_{dia} und einem möglichen temperaturabhängigen, paramagnetischen Beitrag $\chi_{\text{para}}(T)$ wird für Metalle und intermetallische Legierungen auch ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus χ_{para} (*temperature-independent paramagnetism*, TIP) beobachtet, der seine Ursache im Vorhandensein delokaliserter (itineranter) Elektronen besitzt, und der in Abgrenzung zum Paramagnetismus ungepaarter Elektronen als *Pauli*-Paramagnetismus bezeichnet wird. In paramagnetischen Substanzen können beim Übergang zu niedrigeren Temperaturen magnetische Ordnungszustände auftreten, in denen die magnetischen Momente untereinander eine kooperative Wechselwirkung ausüben und sich in unterschiedlicher, jeweils energetisch

begünstigter Weise relativ zueinander anordnen. Ferromagnetische Substanzen sind durch eine parallele Anordnung der magnetischen Momente gekennzeichnet, antiferromagnetische entsprechend durch eine antiparallele. Darüber hinaus existiert eine Vielzahl weiterer Ordnungsmöglichkeiten in Form von Spinstrukturen mit ungeordneten, verkanteten, helikalen oder geometrisch frustrierten magnetischen Momenten.

Magnetisierung und magnetische Feldstärke sind außerdem entsprechend

$$B = \mu H = \mu_0 \mu_r H = \mu_0 (1 + \chi_V) H = \mu_0 (H + \mathcal{M}) \quad (7.9.5)$$

mit der magnetischen Flußdichte (magnetische Induktion, „Magnetfeld“) verbunden, worin μ_0 die magnetische Feldkonstante (Vakuumpermeabilität) ist.

Die Messung der magnetischen Eigenschaften erfolgte an pulverförmiger Substanz, von der jeweils etwa 50 bis 150 mg entweder in einen Tiegel aus Teflon (Polytetrafluorethen, KLF) oder in eine Gelatine kapsel eingewogen wurden (bei Proben, die sich im Magnetfeld orientieren, wurde Klebeband der Fa. Scotch zur Fixierung verwendet). Den befüllten Probenbehälter befestigte man in einer röhrenförmigen Kunststoffhalterung, die ihrerseits in die Meßanordnung des SQUIDS eingelassen wurde. Die Kühlung des SQUID-Sensors erfolgte mittels eines He-Kryostats. Die Meßanordnung ermöglicht Messungen der Magnetisierung in einem Temperaturbereich von $1,7\text{ K} < T < 400\text{ K}$ und für äußere magnetische Felder von bis zu $\pm 5,5\text{ T}$. Zur Kalibrierung des SQUID-Magnetometers diente ein aus Palladium gefertigter Zylinder mit bekannter magnetischer Suszeptibilität. Die Umrechnung der Magnetisierung in Werte der molaren magnetischen Suszeptibilität erfolgte nach

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{(\mathcal{M} - \mathcal{M}_T) M}{H m_P}. \quad (7.9.6)$$

Der diamagnetische Anteil des Probenträgersystems zur Magnetisierung, \mathcal{M}_T , wurde zuvor in einer Leermessung bestimmt und zur Korrektur der anschließend in Anwesenheit einer Probe der Masse m_P erhaltenen Meßergebnisse verwendet. Ferner ist zu berücksichtigen, daß Gl. (7.9.6) in einem vom SI abweichenden Einheitensystem (cgs-emu) formuliert ist. In dieser Formulierung sind die abgeleiteten Größen der magnetischen Feldstärke H (Oersted, Oe) und jene der magnetischen Flußdichte B (Gauß, G) dimensionsgleich,

$$\dim H \stackrel{\text{cgs}}{=} \dim B = \text{L}^{-\frac{1}{2}} \text{M}^{\frac{1}{2}} \text{T}^{-1}, \quad (7.9.7)$$

mit der entsprechenden kohärenten Einheit $\frac{\sqrt{\text{g}}}{\sqrt{\text{cm s}}} = [H]_{\text{cgs}} = [B]_{\text{cgs}}$. Zur Umrechnung der cgs-Einheit der magnetischen Flußdichte (\cong Feldstärke) in die des SI gilt

$$1\text{ T} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{A s}^2} = 1 \frac{\text{V s}}{\text{m}^2} = 10^4\text{ G}, \quad (7.9.8)$$

sowie für die Werte der magnetischen Suszeptibilität

$$\chi(\text{SI}) = 4\pi \chi(\text{cgs}) \quad (7.9.9)$$

Die Anzahl der magnetischen Momente kann systemunabhängig in Vielfachen des *Bohrschen* Magnetons

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2 m_e} = 9,274\,009\,15(23) \times 10^{-24} \text{ A m}^2 \quad (7.9.10)$$

ausgedrückt werden.

Für diamagnetische oder paramagnetische Phasen besteht im Gültigkeitsbereich von Gl. (7.9.2) ein linearer Zusammenhang zwischen der Magnetisierung \mathcal{M} und der magnetischen Feldstärke H . Im Falle ferromagnetischer Proben beobachtet man stattdessen eine kompliziertere Meßkurve, die durch das Auftreten einer Hysterese ausgezeichnet ist. Ferromagnetische Proben wurden daher charakterisiert, indem die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei einer konstant gehaltenen, deutlich unterhalb der Ordnungstemperatur liegenden Temperatur $T \ll T_c$ gemessen wurde. Für die unter diesen Bedingungen meßbare Hysteresekurve wurden die Remanenzmagnetisierung \mathcal{M}_R und die Koerzitivfeldstärke H_C , sowie, sofern möglich, die Sättigungsmagnetisierung \mathcal{M}_{sat} bestimmt. Schließlich ließ sich in Einzelfällen, nämlich dann, wenn die ferromagnetische Ordnungstemperatur hinreichend gering ausfiel ($T_c \ll 400$ K), ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} , ausgedrückt in Bohrschen Magnetonen pro Ir-Atom, $\mu_B (\text{Ir-Atom})^{-1}$, bestimmen.

Einige praktischen Empfehlungen der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) zur Messung, Interpretation und Darstellung magnetischer Daten sind in [271] festgehalten; einschließlich der Angaben zu den zur Umrechnung gebräuchlicher magnetischer Größen aus dem CGS-emu Einheitensystem in das des SI benötigten Faktoren. Eine allgemein gehaltene Übersichtsdarstellung zu den magnetischen Eigenschaften von Atomen, Molekülen und ferromagnetischen Legierungen aus der Sicht des Chemikers geben *Landrum* und *Dronskowski*.^[272] Eine ausführliche Darstellung mit Bezug zur Festkörperchemie gibt auch [273].

8 Zur Klassifizierung und Charakterisierung von Strukturmodellen

Einleitung Die im folgenden erläuterten Methoden dienen der Analyse eines Kristallstrukturmodells nachdem die Einkristallstrukturanalyse im engeren Sinne, d.h. die experimentelle Bestimmung der fraktionellen Koordinaten, Besetzungsfaktoren und (an)isotropen Auslenkungsparameter aller Atome, abgeschlossen ist. Die Methoden sind von so allgemeiner Natur und im Zusammenhang mit den intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems von übergeordneter Bedeutung, daß es sinnvoll erschien, sie an dieser Stelle zusammengefasst darzustellen. Zur Erläuterung der wesentlichen Details wird zum Teil schon an dieser Stelle auf experimentelle Ergebnisse, die im Hauptteil dieser Arbeit präsentiert werden, vorgegriffen. Durch Querverweise wird versucht, die Anbindung an die experimentellen Resultate herzustellen, ohne den eigenständigen Charakter der folgenden Abschnitte, der im Hauptteil dieser Arbeit die Notwendigkeit längerer, von den experimentellen Resultaten wegführender Exkurse bedingen würde, aufzuheben.

8.1 Gruppe-Untergruppe Beziehungen (*Bärnighausen-Stammbäume*)

Einleitung Gruppe-Untergruppe Beziehungen und ihre Darstellung in Form von Stammbäumen stellen eines der wichtigsten Mittel zur Klassifizierung von Kristallstrukturen dar.

Jedem symmetriereduzierenden Schritt sind darin Informationen bezüglich Art, Ausmaß und Auswirkungen des Symmetrieabbaus zugeordnet. Speziell sind dies

- (i) die Kennzeichnung als *translationengleiche* (*t*), *klassengleiche* (*k*) oder *isomorphe* (*i*) Übergänge zusammen mit dem Faktor, um den die Anzahl der Symmetrieelemente einer Gruppe bezüglich ihrer Untergruppe vermindert wird (*Index* der Symmetriereduktion),
- (ii) die jeweils erforderlichen kristallographischen Koordinatentransformationen (Zellmetrik, Ursprungslage) und
- (iii) die daraus resultierende Entwicklung der Punktlagen, aufgegliedert nach *Wyckoff* Multiplizität, Punktlagensymmetrie und fraktionellen Atomkoordinaten.

Ausgehend von einer gemeinsamen Basisstruktur, dem Aristotyp, lassen sich die davon abgeleiteten Strukturtypen (Derivatstrukturen, Hettotypen), deren Symmetrie in definierter Weise verringert ist, hierarchisch geordnet zu Strukturfamilien zusammenfassen. Verzerrungs- und Defektvarianten können in konsistenter Weise in den Formalismus eingebunden werden und erhellen dadurch auch subtile Zusammenhänge zwischen Strukturen von scheinbar geringem Verwandtschaftsgrad. Schließlich sind Gruppe-Untergruppe Stammbäume Ausgangspunkt für die Berechnung der maximalen Anzahl unterscheidbarer Strukturen (Strukturtypen) bei gegebener Zusammensetzung.^[274, 275] Eine ausführliche Darstellung des Konzeptes und eine Übersicht zu den vielfältigen Anwendungen gibt *Müller*.^[33, 276–279] Für den AlB_2 -Aristotyp haben *Hoffmann* und *Pöttgen* einen umfassenden Stammbaum erstellt, der Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzungen RX_2 , RT_2 , RTX und R_2TX_3 berücksichtigt, deren Strukturen als Substitutions-, Ordnungs- oder ausgeordnete Defektvarianten zum AlB_2 -Typ beschrieben werden können.^[280]

Für die Gesamtheit aller symmetriereduzierenden Schritte erhält man mit

$$\mathbf{a}' = 3\mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{b}' = -\mathbf{a} + 2\mathbf{b}, \mathbf{c}' = 3\mathbf{c} \quad (8.1.1)$$

die Transformationen der Basisvektoren und mit

$$\mathbf{x}' = \frac{2}{7}\mathbf{x} + \frac{1}{7}\mathbf{y}, \mathbf{y}' = -\frac{1}{7}\mathbf{x} + \frac{3}{7}\mathbf{y}, \mathbf{z}' = \frac{1}{3}\mathbf{z} \quad (8.1.2)$$

die der Ortskoordinaten im Realraum. Solchermaßen bestimmte Idealkoordinaten einer hypothetischen *defektfreien* AlB_2 -analogen Überstruktur unterscheiden sich nur geringfügig von den aus Einkristalldaten für $\delta\text{-Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 verfeinerten Lageparametern. Hierbei wurde berücksichtigt, daß sich für IrZn_3 in $P\bar{3}_2$ zwölf äquivalente Koordinatenbeschreibungen mit den zusätzlichen Generatoren (y, x, \bar{z}) , (\bar{x}, \bar{y}, z) und Ursprungsverschiebungen um $\pm(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ ergeben. Von diesen wurde diejenige Beschreibung ausgewählt, die für beide Phasen bei vergleichbaren z -Parametern topologisch äquivalente primäre Netze lieferte. Im direkten Vergleich werden die durch geringe Änderungen der Lageparameter verursachten deutlichen Änderungen lokaler Koordinationsumgebungen sichtbar. Dabei ist bemerkenswert, daß sich die geometrischen Parameter primärer Netze auf lokaler Ebene kaum verändern, was durch eine andere Wahl der z Parameter für IrZn_3 ($z' = z$) und $\delta\text{-Co}_2\text{Zn}_{15}$ ($z' = z + \frac{1}{3}$) gezeigt werden kann. Das primäre Netz in IrZn_3 kann dann unter einer Translation mit dem Verschiebungsvektor $\nu = (-\frac{2}{7}, +\frac{1}{7})^t$ ($|\nu| = d_{\text{AA}}$) nahezu vollständig mit dem Netz von $\delta\text{-Co}_2\text{Zn}_{15}$ zur Deckung gebracht werden.

Die Nützlichkeit der zugrundeliegenden gruppentheoretischen Konzepte für eine kristallchemische Systematik ist insbesondere durch *Bärnighausen* aufgezeigt worden.^[281] Ihre praktische Anwendung erläutert *Müller* ausführlich an verschiedenartigsten Beispielen und unter Berücksichtigung neuerer Ergebnisse.^{[33, 277, 278, 282][276, 279]*}

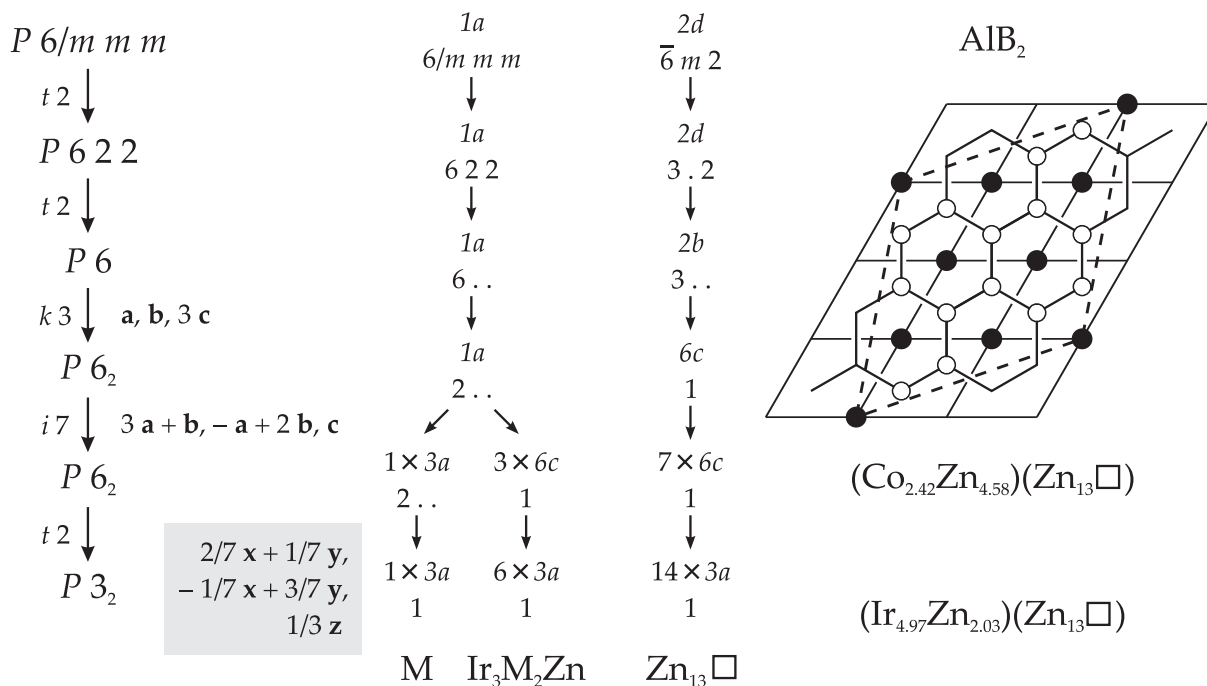


Abb. 28: Stammbaum der Gruppe-Untergruppe Beziehungen (*Barnighausen*-Stammbaum) am Beispiel der Phasen Co_2Zn_{15} und $IrZn_3$, die sich als Defektvarianten einer speziellen Abart des AlB_2 -Strukturtyps einordnen lassen. Neben den unterschiedlichen Symmetriebeziehungen der Raumgruppentypen (translationengleich, klassengleich, isomorph) unter Angabe der gruppentheoretischen Indizes ist die Evolution der Punktlagen und ihrer Besetzung ein unverzichtbarer Teil dieser Art der kristallchemischen Klassifizierung. Im abgebildeten Stammbaum sind die dazugehörigen Informationen zu den Punktlagen auf die Angabe ihrer *Wyckoff*-Symbole und der jeweiligen Punktlagensymmetrie beschränkt, was hier insofern ausreichend ist, als die Koordinatentripel sämtlicher Punktlagen des Aristotyps durch dessen Symmetrie vollständig fixiert sind. Den gruppentheoretischen Informationen beigeordnet sind Angaben zur Besetzung der Punktlagen durch Atome, mischbesetzte Lagen M oder Leerstellen \square , sowie die graphische Darstellung der Basistransformation, die dem isomorphen Übergang vom Index 7 entspricht. Eine ausführliche Diskussion mit erweiterten Darstellungen des abgebildeten Stammbaums erfolgt in Abschnitt V.

So ermöglicht die Kenntnis des Gruppe-Untergruppe Stammbaums nicht nur eine systematische Klassifikation von realisierten Strukturtypen, sondern neben anderem auch die Berechnung der Anzahl *aller möglichen* Strukturtypen für bestimmte Klassen von Strukturen.^[274, 275]

Außerdem kann anhand eines Gruppe-Untergruppe Stammbaums leicht erkannt werden, ob für einen gegebenen Hettotyp (Derivatstruktur) die Ausbildung von Zwillings- bzw. Antiphasendomänen zu erwarten ist. Zwillingsdomänen (Antiphasendomänen) können immer dann auftreten (und tun dies zumeist auch regelmäßig), wenn im *Barnighausen*-Stammbaum zuvor translationengleiche (klassengleiche) Übergänge vorkommen.^[283] In Fällen, in denen nacheinander sowohl translationengleiche, als auch klassengleiche Übergänge auftreten (so z. B. im Falle des $IrZn_3$), können beide Arten der Domänenbildung kombiniert vorkommen, die Anzahl der Domänen ergibt sich dann durch Multiplikation der jeweiligen Indizes (eine Viellingsdomänenstruktur aus sechs Domänen kann dann z. B. als Zwilling eines Drillings aufgefasst werden; siehe hierzu [33], S. 321).

Allgemein eignen sich Gruppe-Untergruppe Stammbäume zur Beschreibung von Phasenumwandlungen zweiter Ordnung (z. B. displazive Umwandlungen; *Landau*-Theorie kontinuierlicher Phasenübergänge), bei denen die Existenz einer Gruppe-Untergruppe Beziehung sogar eine notwendige Voraussetzung ist.^[33]

8.2 Quantitative Kristallstrukturvergleiche

Die Kenntnis einer Gruppe-Untergruppe Beziehung ermöglicht immer auch die Berechnung idealer Koordinaten und einen quantitativen Vergleich mit den numerisch verfeinerten Realkoordinaten einer Kristallstruktur. Daneben wurden weitere Methoden entwickelt, um Strukturen im allgemeinen und Kristallstrukturen im besonderen quantitativ zu charakterisieren, über die an dieser Stelle nur eine kommentierte Übersicht gegeben werden kann. Dem Leser sei daher das Studium der im Umfeld dieser Arbeit interessant erscheinenden Originalliteratur anempfohlen.

Eine Beschreibung und Analysen der geometrischen Struktur anhand von verschiedenartigen Matrixdarstellungen derselben gibt *Mackay*.^[138] Durch Matrizen vermittelte Abbildungen ermöglichen *Burzlaff* et al. quantitative Vergleiche zwischen den Vertretern einer über einen Aristotyp verbundenen Strukturfamilie und die Klassifikation dieser Strukturen durch entsprechende Größen (*structural descriptors, similarity operators*).^[284–286] Eine geometrisch-topologische Analyse von Kristallstrukturen mit Hilfe graphentheoretischer Methoden und auf Grundlage ihrer Wirkungsbereichszerlegungen gibt *Blatov*.^[287] Eine andere Form der topologischen Analyse und der Ausordnungszustände in binären Phasen entwickeln *Hauck* und *Mika* unter Zuhilfenahme sogenannter Eigen-Koordinationszahlen, welche die Koordination einer Komponente nur bezüglich ihresgleichen erfasst und auf diese Weise zur topologischen Klassifikation einer Kristallstruktur herangezogen werden kann.^[288–290] *Klee* et al. beschreiben eine Weiterentwicklung des auf Kristallstrukturen übertragenen Konzeptes der topologischen Invarianten.^[131] *Hoppe* schließlich stellt die grundsätzliche Frage nach der Möglichkeit einer quantitativen Klassifikation der Kristallstrukturen anorganischer Festkörper im Rahmen einer chemisch konsistenten Struktursystematik.^[291] Die Errungenschaften und verbleibenden Probleme bei der Klassifikation und Standardisierung, sowie dem quantitativen Vergleich anorganischer Strukturtypen schildert *Bergerhoff*, [292] indem ein eigener Satz an Abweichungsparametern zur quantitativen Charakterisierung isopunktaler Strukturen vorgestellt und anhand von Beispielen (siehe hierzu auch ^[293]) diskutiert wird.³⁹ Quantitative Vergleiche von Kristallstrukturen, unter anderem hinsichtlich ihrer experimentell bestimmten Metriken, ermöglicht der innerhalb der Programmsuite KPlot implementierte CMPZ-Algorithmus.^[295]

8.3 Wirkungsbereich-Zerlegung zur Koordinationsanalyse

Entgegen der weitverbreiteten Anwendung der Konzepte der Koordinationszahl und davon abgeleitet des Koordinationspolyeders sind beide für dreidimensional ausgedehnte Festkörperstrukturen nur unzureichend definiert.^[296] Als Kriterium für eine Diskussion der wechselseitigen Koordinationsbeziehungen wird zumeist die Länge der interatomaren Abstände von einem Zentralatom zu seinen Nachbarn verwendet. Hierbei lässt sich zwischen chemisch motivierten und rein geometrischen Konzepten zur Koordination unterscheiden.^[297] Unabhängig davon ist aber die Frage, ab welchem Abstand benachbarte Atome nicht mehr als koordinierend bewertet werden sollen, häufig Gegenstand der Diskussion. Zur Analyse kann ein Abstandshistogramm, d. h. die graphische

³⁹Isopunktale Strukturen sind standardisierte Strukturen, die in ihrer *Wyckoff*-Sequenz,^[294] d. h. in ihrem Raumgruppentyp und der Art und Anzahl der besetzten Punktlagen, übereinstimmen.

Auftragung der Häufigkeiten gegen den Betrag des interatomaren Abstandes, herangezogen werden. Im einfachsten Fall ist die größtmögliche Lücke im Abstandsspektrum eines Zentralatoms hinreichend (manchmal auch die größtmögliche Lücke der *reziproken* interatomaren Abstände, siehe [298]), um die Grenze seiner Koordinationssphäre festzulegen. Die koordinierenden Atome besitzen dann oftmals eng beieinanderliegende Abstände, die sich von denen der nichtkoordinierenden Atome deutlich unterscheiden. Insbesondere bei intermetallischen Phasen ist eine solchermaßen vorzunehmende Zuordnung in koordinierende und nichtkoordinierende Atome häufig nicht eindeutig durchführbar.

Eine Abhilfe stellt die Konstruktion von *Wirkungsbereichen*, auch als *Dirichlet*-Domänen oder *Voronoi*-Polyeder) bekannt, dar.^[297, 299] Im folgenden sollen zwei mögliche Konstruktionsverfahren für eine Zerlegung der Kristallstruktur in Wirkungsbereiche angegeben werden. Die unterschiedlichen Definitionen der Wirkungsbereichkonstruktion sollen der Einfachheit halber am Beispiel zweidimensionaler Punktmenge besprochen werden. Die Verallgemeinerung auf dreidimensionale (n -dimensionale) Punktmenge ist relativ einfach.

Wirkungsbereichkonstruktion durch Äquipartitionierung Der *Wirkungsbereich* $W(x)$ eines Punktes x aus einer diskreten Punktmenge \mathcal{P} innerhalb eines n -dimensionalen euklidischen Raumes E^n umfasst all jene Punkte p , die näher an diesem als an irgendeinem anderen Punkt y liegen.

$$W(x) = \{p \in E^n : |x - p| \leq |y - p|, \forall y \in \mathcal{P}\} \quad (8.3.1)$$

Für eine zweidimensionale Punktmenge lässt sich die zugehörige *Dirichlet*-Domäne geometrisch konstruieren, indem man auf den Verbindungslinien je zweier Punkte die Mittelsenkrechte errichtet. Deren Schnittpunkte sind dann die Eckpunkte eines konvexen Polygons, des *Voronoi*-Polygons, das die *Dirichlet*-Domäne repräsentiert. Das beschriebene Verfahren ist auf drei und beliebige Dimensionen verallgemeinerbar, wenn man statt der Mittelsenkrechten beispielsweise für dreidimensionale Punktmenge entsprechende auf den Verbindungslinien der Punkte errichtete Ebenen konstruiert.

Partitionierung mittels Potenzebenenkonstruktion Die Potenzgerade zweier nicht-konzentrischer Kreise ist als der geometrische Ort (die Menge) aller Punkte definiert, deren Potenz bezüglich beider Kreise übereinstimmt. Die Potenz eines Punktes ist ein geometrisches Maß dafür, wie weit außer- oder innerhalb eines Kreises sich ein Punkt befindet. Für einen Kreis C mit Mittelpunkt M und Radius r ist die Potenz \mathcal{P} eines Punktes P definiert als

$$\mathcal{P}_C(P) = \overline{MP}^2 - r^2. \quad (8.3.2)$$

Punkte, die außerhalb(innerhalb) des Kreises liegen besitzen eine positive(negative) Potenz und eine Potenz von Null ergibt sich für alle auf dem Kreis liegende Punkte. Die Potenzgerade zweier nicht-konzentrischer Kreise erfüllt daher die Gleichung

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(P) &= \mathcal{P}_2(P) \\ t_1^2 &= t_2^2 \\ \overline{M_1P}^2 - r_1^2 &= \overline{M_2P}^2 - r_2^2. \end{aligned} \quad (8.3.3)$$

Unter Anwendung des Satzes von Pythagoras auf Gl. (8.3.2) beschreibt die Potenz eines Punktes P in Bezug auf einen Kreis C das Quadrat der Länge t eines Segments einer Tangente mit dem Schnittpunkt P an den Kreis C . Die Potenzgerade ist in dieser äquivalenten Formulierung der geometrische Ort aller Punkte, deren derart definierter tangentialer Abstand zu beiden Kreisen gleichgroß ist. Die Potenzgerade zweier Kreise verläuft senkrecht zur Verbindungsstrecke der beiden Kreismittelpunkte. Ihr jeweiliger Abstand zu den Kreismittelpunkten ist durch die Gleichungen

$$d_1 = \frac{d^2 + r_1^2 - r_2^2}{2d} \tag{8.3.4}$$

$$d_2 = \frac{d^2 + r_2^2 - r_1^2}{2d} \tag{8.3.5}$$

gegeben, worin $d = d_1 + d_2 = \overline{M_1M_2}$ der Abstand der Kreismittelpunkte ist. Für zwei sich berührende Kreise entspricht die Potenzgerade der gemeinsamen Tangente beider Kreise, für zwei sich schneidende Kreise verläuft sie durch die beiden Schnittpunkte. Die geometrische Definition der Potenzgeraden zweier Kreise zeigt Abb. 29.

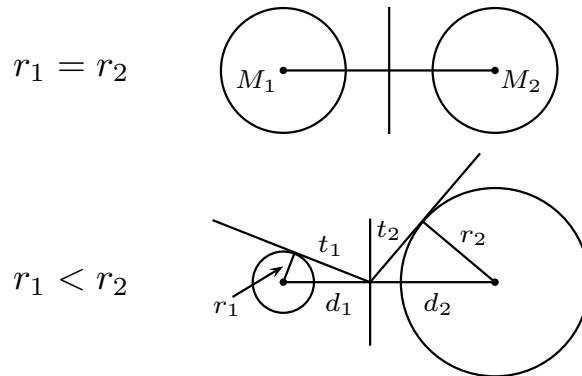


Abb. 29: Zur Definition der Potenzgeraden. Eine Potenzgerade ist als der geometrische Ort aller Punkte definiert, der von zwei Kreisen mit Radius r_1 und r_2 den gleichen *tangentialen* Abstand besitzt ($t_1 = t_2$). Der Abstand $d = d_1 + d_2$ der Kreismittelpunkte wird hierbei entsprechend der Gln. (8.3.4) geteilt.^[300,301] Die Potenzgerade steht dabei senkrecht auf der Verbindungslinie zwischen den Kreismittelpunkten und verläuft damit parallel zur Mittelsenkrechten. Einen graphischen Vergleich verschiedener Methoden (Äquipartitionierung durch Mittelsenkrechten, Verhältnisebenen nach Hoppe bzw. Carter, Potenzebenen) zur Partitionierung in Wirkungsbereiche gibt [302] (in zwei Dimensionen). Die Verallgemeinerung des Konzeptes auf drei Dimensionen ergibt das *Potenzebenenverfahren*.

Die Definition der *zweidimensionalen Potenzebene* zweier *Kugeln* (2-Sphären), erfolgt in analoger Weise zur Definition der *eindimensionalen Potenzgeraden* zweier *Kreise* (1-Sphären).

Eine *Potenzebene* (*radical plane*) ist als die Ebene definiert, welche den Schnittkreis zweier sich durchdringender Kugeln enthält. Das Kugelpaar unter Betrachtung muß dabei nicht notwendigerweise aus Kugeln gleichen Durchmessers bestehen, um im Ganzen, d.h. mit allen weiteren umgebenden Kugeln, eine lückenlose Raumteilung zu ergeben. Die Kugelradien können insbesondere so gewählt werden, daß ihr Verhältnis mehr einen chemischen Sachverhalt widerspiegelt als den rein topologisch-geometrischen einer Raumteilung mit halber Distanz zu benachbarten Punkten. Ein solcher chemischer Bezug, der im folgenden verwendet wird, ist die Gewichtung nach den unterschiedlichen Atomradien für zwölffach koordiniertes Ir oder Zn in den jeweils von ihnen eingenommenen Kristallstrukturen bei Normbedingungen (Ir = kubisch dichteste Atomanordnung, $r_{\text{Ir}} = 135,7$ pm; Zn = Variante der hexagonal dichtesten Kugelpackung mit $c/a \approx 1,85$,

$r_{\text{Zn}} = 133,5 \text{ pm}$). Das Teilverhältnis s_A/s_B der Strecke $d = s_A + s_B$ zwischen den Kugelmittelpunkten der Atome A und B wird in der Potenzebenenkonstruktion durch

$$\frac{s_A}{s_B} = \frac{1 + \frac{r_A^2 - r_B^2}{d^2}}{1 - \frac{r_A^2 - r_B^2}{d^2}} \quad (8.3.6)$$

beschrieben, worin r_A und r_B die Radien der betrachteten Atome sind.^[303] Für die Radien r_M gemischtbesetzter Lagen wird eine weitere Anpassung notwendig, diese werden nach

$$r_M = f_{\text{Ir}} r_{\text{Ir}} + (1 - f_{\text{Ir}}) r_{\text{Zn}} \quad (8.3.7)$$

durch lineare Interpolation aus den mit den Besetzungsfaktoren f_{Ir} , $f_{\text{Zn}} = 1 - f_{\text{Ir}}$ gewichteten Atomradien der reinen Elemente angenähert. Diese Festlegungen sind nicht frei von Willkür, allein ist eine Besetzungsfehlordnung ansonsten schwierig zu berücksichtigen. Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß eine Alternative zu dem geschilderten Vorgehen darin bestehen könnte, alle Kombinationen ausgeordneter Strukturmodelle vergleichend zu analysieren. Davon wurde allerdings, im Sinne einer einigermaßen anschaulichen Modellentwicklung, Abstand genommen.

Die Zerlegung einer zu einer gegebenen Kristallstruktur äquivalenten Punktmenge in die dazugehörigen *Dirichlet*-Domänen besitzt den Vorteil der mathematischen Eindeutigkeit. Sowohl die Äquipartitionierungsmethode wie diejenige der Potenzebenen garantieren die lückenlose wie überlappungsfreie Aufteilung des Elementarzellvolumens in atomare Wirkungsbereiche.^[301] Diese können dann hinsichtlich ihrer geometrischen oder topologischen Eigenschaften untersucht werden.^[299] Die Topologie der *Voronoi*-Polyeder ist allerdings sehr stark von den exakten Atomkoordinatenwerten und den metrischen Invarianten, d. h. den typischen Achsverhältnissen der untersuchten Gitter abhängig, was zwar kleine Unterschiede hervorzuheben vermag, sich aber bei der vergleichenden Analyse komplexer Strukturen als nachteilig erweisen kann.

Die Methode der Wirkungsbereiche besitzt schließlich eine große Ähnlichkeit zu der durch *Bader* propagierten quantentheoretisch-topologischen Analyse der *atoms-in-molecules*.

Aus der Kenntnis der Wirkungsbereiche kann eine maximale geometrische Koordinationszahl in der Weise abgeleitet werden, daß alle Nachbaratome, die eine Fläche im Wirkungsbereichspolyeder induzieren, als koordinierend gezählt werden. Eventuell kann diese maximale Koordinationszahl noch um einen Betrag vermindert werden, der solchen Seitenflächen entspricht, welche die Verbindungslinie zwischen dem Zentralatom und den koordinierenden Atom *nicht* schneiden. Koordinierende Atome, deren zugeordnete Flächen diese Eigenschaft besitzen, sind relativ weit entfernt und würden aus diesem Grund auch selten zur chemischen Koordinationssphäre gezählt werden. Eine alternative Möglichkeit eine „effektive“ Koordinationszahl auf Basis der Wirkungsbereichspolyeder zu definieren gibt *O’Keefe*: Danach wird jedes benachbarte Atom, das eine Fläche im Wirkungsbereichspolyeder induziert, bei der Ermittlung der effektiven Koordinationszahl danach gewichtet, wie groß der durch die Fläche überstrichene Raumwinkel am Zentralatom ist.^[304] Üblicherweise führt dieses Verfahren zu nicht-ganzzahligen, aber zumeist der chemischen Intuition besser entsprechenden Koordinationszahlen am Zentralatom.

In manchen Fällen induziert ein entferntes Atom eine Fläche des Wirkungsbereichspolyeders, ohne daß die Verbindungslinie zwischen diesem Atom und dem Zentralatom des Wirkungsbereiches diese Fläche schneidet. Um solche entfernten Atome zu kennzeichnen, die nur vergleichsweise geringen Anteil an der Koordination des Zentralatoms besitzen, wird die Koordinationszahl in diesen Fällen als Summe $CN + CN^*$ angegeben, so daß einerseits jedes im Sinne der obigen Definition als koordinierend zählendes Atom berücksichtigt wird und andererseits deutlich wird, wieviele Atome des Koordinationspolyeders einen substantiellen Beitrag zur Koordination liefern (aufgrund ihres geometrischen Abstandes zum Zentralatom).

Zur praktischen Berechnung der Wirkungsbereiche auf Grundlage der geometrischen Kristallstruktur wurde das Programm DIDO95 verwendet. Eine Beschreibung der Software gibt [301], die zugrundeliegende Methodik wird darin und in [300] vorgestellt. Eine allgemeinverständliche Einführung gibt [303], während [302] konzeptionelle Erweiterungen der Methode vorstellt.

8.4 Periodische Minimalflächen

Mathematische Grundlagen In der Sprache der Differentialgeometrie ist eine Minimalfläche als eine Fläche S definiert, deren *mittlere Krümmung* H überall verschwindet. Die mittlere Krümmung an einem Punkt P der Fläche berechnet sich als arithmetisches Mittel aus den Hauptkrümmungen κ_1 und κ_2 ,

$$H = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2) . \quad (8.4.1)$$

Die Hauptkrümmungen stellen das Maximum (κ_1) und das Minimum (κ_2) der Krümmungen dar, die sich am Punkt P für die Schnittkurven s der Fläche S ergeben. Jede dieser Kurven s ergibt sich aus der Schnittlinie der Fläche S mit einer Ebene, die den Normalenvektor im Punkt P enthält.

Die weiteren mathematischen Grundlagen periodischer Minimalflächen beschreiben [154], sowie speziell hinsichtlich der Transformationen zwischen Minimalflächen [153]; die Symmetrieeigenschaften sind in [156] hervorgehoben.

Arten von Minimalflächen Neben den Minimalflächen im Sinne der Differentialgeometrie gibt es ähnliche, aber im Detail davon zu unterscheidende Arten von Minimalflächen, die in der Beschreibung von Festkörperstrukturen Bedeutung besitzen. Periodische Minimalflächen im differentialgeometrischen Sinn werden häufig mit dem Akronym (T)PMS (*(triplly) periodic minimal surfaces*) bezeichnet. Daneben existieren Minimalflächen, die unter dem Begriff der periodischen Äquipotentialflächen (*periodic equi potential surfaces*, PEPS) zusammengefasst werden, wovon die Nullpotentialflächen (*periodic zero potential surfaces*, POPS) einen Spezialfall darstellen.^[156] Diese Art der Minimalflächen ergibt sich beispielsweise aus der Zerlegung einer Kristallstruktur in kat- und anionische Teilbereiche, die von der als Grenzfläche agierenden periodischen Minimalfläche räumlich separiert werden. Eine andere Art der Minimalflächen sind die periodischen Knotenflächen (*periodic nodal surfaces*, PNS), die in ähnlicher Weise raumteilend wirken, sich aber mit der Darstellung der Elektronendichteverteilung einer Kristallstruktur als Fourierreihe von Strukturfaktoren in Beziehung setzen lassen.^[157]

Literatur Zur Thematik der Minimalflächen existiert in der mathematischen wie kristallographischen Literatur eine Vielzahl an Veröffentlichungen. Im folgenden sollen in der Art eines kommentierten Literaturverzeichnis diejenigen darunter genannt werden, die eine umfassendere Übersicht ermöglichen, sich mit der Bedeutung der Minimalflächen für die Beschreibung von Festkörperstrukturen befassen, von speziellem Interesse für diese Arbeit sind, oder die allgemeine Aufmerksamkeit des Autors auf sich zogen.

Eine bahnbrechende Übersicht – aufbauend auf den grundlegenden Arbeiten von *Schwarz* und *Neovius* und diese erheblich erweiternd – stammt von *Schoen*.^[305] Die Bedeutung von Minimalflächen für die Beschreibung von Festkörperstrukturen erläutern vor allem *Hyde et al.*,^[154] *von Schnering et al.*^[155, 156] und *Andersson et al.*^[153] Auf die Bedeutung von Knotenflächen als fundamentale Invarianten von Kristallstrukturen machen *von Schnering* und *Nesper* aufmerksam.^[157] Eine Zusammenstellung von periodischen Minimalflächen mit kubischer Symmetrie geben *Lord* und *Mackay*.^[306] Umfangreiche Arbeiten stammen auch von *Fischer* und *Koch* (siehe <http://www.staff.uni-marburg.de/~fischerw/mathkrist.htm#minsurf> für eine Übersicht).

Anwendungen des darin vorgestellten Konzeptes geben *Leoni* und *Nesper* für die Aufklärung von Transformationspfaden in rekonstruktiven Phasenumwandlungen^[307, 308] und für die Ableitung von dreidimensionalen Gitternetzstrukturen^[309]. Andere Anwendungen beinhalten die Strukturaufklärung und -beschreibung von mesoporösen Strukturen.^[310, 311] Hierbei erweist sich auch das nachfolgend vorgestellte *exponential scale* Konzept (Abschnitt 8.5) von Nutzen, namentlich zur Konstruktion periodischer Minimalflächen.

Neben den bereits erwähnten Anwendungen besitzen periodische Minimalflächen auch eine biologische Bedeutung, z. B. hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen Enzymen und Substraten,^[312] der Wechselwirkung von Molekülen (z. B. viralen Ursprungs) mit Zellmembranen^[313] oder der strukturellen Organisation von Membransystemen, z. B. an der Luft-Plasma Grenzfläche der Lunge.^[314] Zur strukturellen Organisation von Membranen, die sich in binären, zwischen einem Surfactant (z. B. einem Lipid) und Wasser gebildeten, Systemen ausbilden, existieren ebenfalls umfangreiche *in vitro* Studien.^[315–319]

Schließlich sei auf einige Methoden zur Berechnung periodischer Minimalflächen verwiesen: neben der Approximierung durch periodische Knotenflächen^[320] oder auf Basis Finiter Elemente^[321] existieren in Einzelfällen auch exakte Parametrisierungen.^[322, 323] Dies ist z. B. für die *D*-Fläche der Fall,^[323] die als Raunteiler in strukturell komplexen Phasen mit kubischer Symmetrie vorkommt (z. B. im Fall des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, vgl. Abschnitt 13, die Berechnung erfolgte hierbei mit der Software *SurfaceEvolver*^[324]; siehe auch [325]).

Es ist hierbei auch von Interesse, daß verschiedene Minimalflächen kontinuierlich (und längentreu) ineinander transformierbar sind, z. B. über die *Bonnet*-Transformation.^[326] Die *Bonnet*-Transformation stellt so z. B. einen Zusammenhang zwischen den kubischen *P*-, *G*- und *D*-Minimalflächen her,^[327] oder zwischen solchen mit hexagonaler Symmetrie.^[328] Daneben existieren weitere, ähnlich geartete Transformationen der kubischen Minimalflächen *P*, *G* und *D* ineinander, die über Zwischenstufen von Minimalflächen mit rhomboedrischer Symmetrie verlaufen.^[327, 329]

Anwendungen in der Strukturchemie der Ir–Zn-Phasen Von den in dieser Arbeit vorgestellten binären intermetallischen Ir–Zn-Phasen lassen sich die Phasen $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, IrZn_2 und

IrZn mit periodischen Minimalflächen in Verbindung bringen. Die Minimalfläche trennt hierbei zumeist strukturell bedeutsame Teilstrukturen voneinander, z. B. geordnete von ungeordneten oder Ir-reiche von Zn-reichen. In einigen einfachen Fällen (IrZn, IrZn₂) ist diese Trennung absolut, d. h. beide Teilstrukturen enthalten jeweils ausschließlich Atome der einen oder der anderen Sorte. Im Fall des Ir₄Zn₂₂ werden gleichartige (in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$) bzw. ungleichartige (in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$) Baueinheiten (Cluster) voneinander separiert. Die folgende Tab. 16 gibt hierzu – im Vorgriff auf experimentelle Resultate aber zugunsten einer gemeinsamen Darstellung – eine Übersicht (in angepasster Darstellung entnommen aus [156]):

Tab. 16: Periodische Nullpotentialflächen (POPS) bzw. periodische Minimalflächen (PMS), die in Beziehung zu intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems stehen (zu den erzeugenden Punktkonfigurationen und dem vollständigen POPS-Symbol siehe [156]; Abbildungen der H - und H' - T -Fläche finden sich unter http://page.mi.fu-berlin.de/polthier/Calendar/Kalender89/Anhang89_1_scrn.gif).

POPS	Symmetrie der POPS	Erzeugende Raumgruppe	Strukturtyp	PMS	Phase
P^*	$Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	CsCl	Schwarz' P	Ir ₄ Zn ₂₂
D^*	$Pn\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	NaTl	Schwarz' D	Ir _{7+7δ} Zn _{97-11δ}
E	$P6_3/mmc$	$P\bar{6}m2$	WC	Schwarz' H	IrZn
$P-G$	$P6/mmm$	$P6/mmm$	AlB ₂	Schoens $H'-T$	IrZn ₂

Anzumerken ist hierbei, daß eine Minimalfläche immer durch ein Paar von Raumgruppen definiert wird, einer Raumgruppe, welche die (Eigen-)Symmetrie der Minimalfläche charakterisiert, sowie einer Raumgruppe, welche die Symmetrie unter Vertauschung der Teilbereiche beschreibt.

8.5 Exponential scale-Modellierung von Strukturen

Den Minimalflächen des vorherigen Abschnitts verwandt ist das von *Andersson* et al. entwickelte *exponential scale* Konzept (für eine allgemeinverständliche Einführung siehe [330] oder – mathematisch kompakter – [331], eine ausführlichere Abhandlung gibt [332]*, zahlreiche Anwendungsbeispiele finden sich auch unter <http://www.sandforsk.se>). Die nachfolgende kurze Einführung orientiert sich an den in [310] beschriebenen Erläuterungen:

Der Kerngedanke hinter dem *exponential scale* Konzept besteht aus der algebraischen Beschreibung komplexer Strukturen in mathematisch geschlossener Form. Ein einfaches Beispiel läßt sich anhand der Gleichung einer dreidimensionalen Kugel in kartesischen Koordinaten

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2 \quad (8.5.1)$$

entwickeln. Die eine Seite der Gleichung ist durch eine Funktion mehrerer Veränderlicher gegeben, auf der anderen Seite steht eine Konstante. Mit

$$e^{-(x^2+y^2+z^2)} = C \quad (8.5.2)$$

existiert eine entsprechende Gleichung in der „exponentialen Skala“ von *Andersson*. Diese Schreibweise ist zunächst als äquivalent zur vorherigen anzusehen, besitzt aber, wie im folgenden erläutert wird, einige Vorteile, die sie zur Beschreibung auch komplexerer Strukturen vorbestimmt.

Zunächst sollen jedoch einige Anpassungen der Gl. (8.5.2) vorgestellt werden. In beiden Formulierungen befindet sich der Kugelmittelpunkt im Ursprung des Koordinatensystems. Eine davon abweichende Lage (x', y', z') des Kugelmittelpunktes wird durch die allgemeinere Formel

$$e^{-[(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2]} = C \quad (8.5.3)$$

beschrieben. Durch Einführen zusätzlicher Faktoren f_i

$$e^{-[f_x(x-x')^2+f_y(y-y')^2+f_z(z-z')^2]} = C \quad (8.5.4)$$

lassen sich Abweichungen von der Kugelgestalt, d. h. Ellipsoide, modellieren. Soll der Radius einzelner Kugeln über die Konstante C hinaus variiert werden, ergänzt man zu

$$e^{r-[f_x(x-x')^2+f_y(y-y')^2+f_z(z-z')^2]} = C. \quad (8.5.5)$$

Eine „Kristallstruktur“ ergibt sich dann, im Sinne eines mathematischen Baukastens, aus der Addition sovieler Grundgleichungen, wie die Kristallstruktur Atome enthält:

$$\sum_{r, f_i, x', y', z'} e^{r-[f_x(x-x')^2+f_y(y-y')^2+f_z(z-z')^2]} = C. \quad (8.5.6)$$

Neben seinem didaktischen Nutzen^[330] eignet sich das „*exponential scale*“ Konzept sowohl zur Aufklärung,^[310] wie zur Beschreibung^[331, 332] von Strukturen.

Der wesentliche Vorteil des *Anderssonschen* Konzeptes liegt darin begründet, daß es prinzipiell möglich ist, alle wesentlichen Teile einer (Kristall-)Struktur in mathematisch geschlossener Form, d. h. auf der Grundlage einer algebraischen Formel, darzustellen. Denn durch geeignete Wahl und mögliche Variation der Konstanten kann dieselbe Formel qualitativ sehr unterschiedlich erscheinende räumliche Muster und ihre kontinuierliche Transformation ineinander beschreiben. Der im Falle einer komplexen Kristallstruktur resultierende mathematische Ausdruck ist unter Umständen sehr viel besser geeignet, die zugrundeliegende Symmetrie hervorzuheben. Selbst wenn die mathematische Notation als Summe und/oder Produkt von Exponentialfunktionen in einem solchen Fall sehr umfangreich geraten kann, bleibt das zugrundeliegende Prinzip der Kombination einfacher Terme bestehen. Die Periodizität und Symmetrie einer Kristallstruktur sind dabei implizit in der Koordinatenbeschreibung der Funktion vorhanden, die Periodizität kann hierbei auch radialsymmetrisch wirken, wodurch endlich ausgedehnte Strukturen, wie z. B. Virushüllen, einer einfachen Beschreibung zugänglich werden.^[333–336]

Ein Beispiel für die Anwendung des *exponential scale* Konzeptes zur Kristallstrukturbeschreibung zeigt Abb. 293 in Abschnitt 24.2. Die vorgestellte Methode erlaubt zudem die einfache Darstellung von „Minimalflächen“ (genauer: dreidimensionalen Flächen, die topologisch äquivalent zu Minimalflächen sind, ohne jedoch die mathematischen Bedingungen für „echte“ Minimalflächen immer streng zu erfüllen), von denen zahlreiche Beispiele in [332] vorgestellt werden. Über diesen Anknüpfungspunkt bestehen außerdem Bezüge zu den periodischen Knotenflächen, wie sie zur Beschreibung von Kristallstrukturen oder der räumlichen Verteilung diffuser Streuung gebräuchlich sind.^[157]

8.6 Simulation von Beugungsmustern durch FFT zweidimensionaler Masken

Einleitung Die experimentelle Grundlage zur Strukturaufklärung der intermetallischen Phasen des Iridiums und Zinks bilden Beugungsmethoden mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen. Die Qualität der aus den Beugungsdaten abgeleiteten Strukturmodelle wird daran gemessen, wie gut sie die experimentell vorgefundene Intensitätsverteilung des Beugungsmusters wiedergeben können.⁴⁰ In den Fällen, in denen das experimentelle Beugungsmuster neben den *Bragg*-Reflexen noch durch deutlich hervortretende diffuse Anteile charakterisiert wird, lassen sich auf konventionellem Wege keine hinreichend guten Strukturmodelle entwickeln. Die Strukturaufklärung ist dann durch einen in besonderem Grade „handwerklichen“ Ansatz gekennzeichnet. Ein entsprechendes Vorgehen besteht z. B. in der Konstruktion schematischer Modellstrukturen in zwei Dimensionen aus denen, im Sinne eines optischen Transformationsexperimentes, durch schnelle Fouriertransformation zweidimensionale „Beugungsbilder“ berechnet werden. Auf diese Weise können alle zur Intensitätsverteilung innerhalb des Beugungsbildes beitragenden Effekte berücksichtigt werden, darunter speziell diejenigen, welche die Translationssymmetrie brechen.

Simulation der hexagonalen ω -Phase IrZn_2 Das allen Simulationen gemeinsam zugrundeliegende Modell ist das eines zweidimensionalen hexagonalen Punktgitters. Als solches repräsentiert es, relative metrische Unterschiede unberücksichtigt lassend, jede beliebige hexagonale Struktur. Im speziellen Fall kann es als Modell der hexagonalen ω -Phase IrZn_2 gelten, welche die Basisstruktur für alle weiteren Überlegungen darstellt. Die Berechnung der diskreten Fouriertransformation des Punktrasters erfolgte mittels eines in der Bildverarbeitung- und -analysisoftware `ImageJ`^[337] implementierten Algorithmus zur schnellen Fouriertransformation (*fast fourier transform*, FFT). Abbildung 30 zeigt das Punktraster der Modellstruktur, die daraus erhaltene FFT zeigt ein der Symmetrie des Strukturmodells entsprechendes hexagonales Muster aus Bragg-Reflexen.

Methodik Das Gitter umfasst 16 870 Einzelpunkte, mit einem Punktdurchmesser d der $\approx 2/7$ der Länge einer Gitterkonstanten entspricht. Die Anzahl der Gitterpunkte erreicht damit eine als hinreichend erachtete Größenordnung zur repräsentativen Nachahmung der Beugungsphänomene; gemessen an einer Anzahl von $\approx 6 \times 10^4$ Aperturen/Maske in lichtoptischen Beugungsexperimenten von vergleichbarer Intention.^[338] Aufgrund der endlichen Größe des „Modellkristalls“ (Punktrasters) sind Artefakte im dazugehörigen „Beugungsbild“ (FFT) im allgemeinen unvermeidbar und wurden deshalb soweit möglich durch nachträgliche Anpassung von Helligkeit- und Kontrastwerten zugunsten der modellbedingten Beugungseffekte abgeschwächt. Der Projektion der Modellstruktur entlang der Zonenachse $[00.1]$ im realen Raum entspricht im reziproken Raum der Schnitt $(hk.0)$. Alle weiteren im Zusammenhang mit den Kristallstrukturen des IrZn_2 und IrZn_3 erstellten Simulationen sind gleichartig orientiert. Abb. 31 zeigt die hierzu verwendeten Maskierungen des hexagonalen Basisrasters, mittels derer das Beugungsverhalten auch sehr komplexer Realstrukturen simuliert werden kann. Tab. 17 enthält die dazugehörigen Erläuterungen und die Verweise auf nachfolgende Abschnitte, in denen die vorgestellte Methode zum Einsatz kommt.

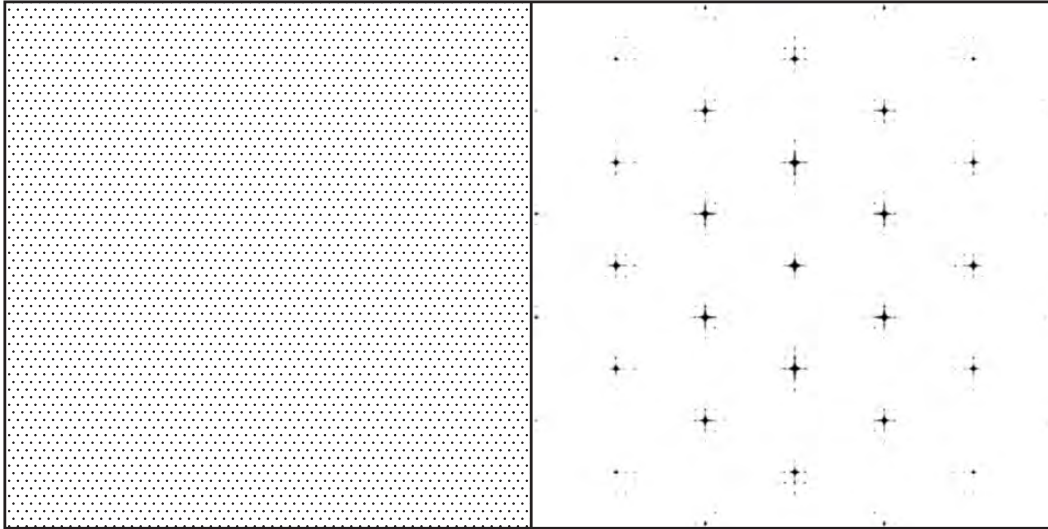


Abb. 30: Hexagonale Modellstruktur (links) und ihre Fouriertransformierte (FFT, rechts). Die Modellstruktur simuliert hierbei die Beugungseigenschaften einer hexagonal primitiven Kristallstruktur in Richtung der c -Achse und insbesondere jene einer IrZn_2 -Phase vom ω -Typ ($hP3$). Die Modellstruktur ist nur zu $1/4$ gezeigt.

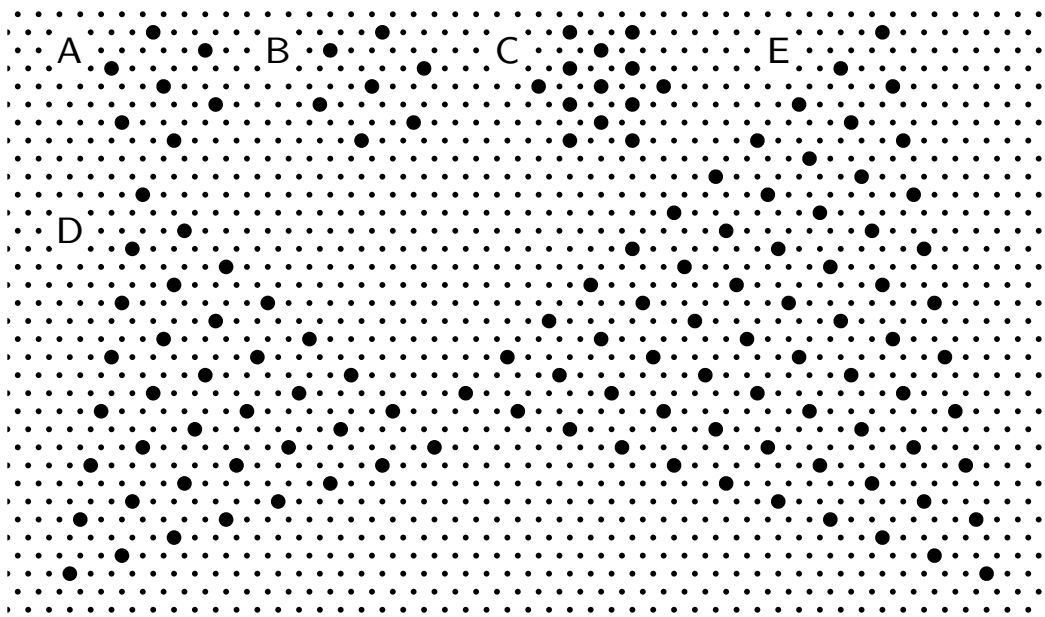


Abb. 31: Hexagonales Punktgitter mit überlagerten Ausschnitten der zur Simulation der Beugungserscheinungen verwendeten Defektmuster. Defekte sind der vorteilhafteren Darstellung wegen, aber abweichend zu den FFT-Vorlagen, als gefüllte Kreise gezeichnet (statt einfach zu fehlen). Bei den unter A, B, D und E abgebildeten Mustern handelt es sich um Koinzidenzgitter mit $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -fach vergrößerter hexagonaler Elementarzelle (Koinzidenzindex $\Sigma = 7$, IrZn_3 -artig), C zeigt ein Koinzidenzgitter mit (3×3) -fach vergrößerter hexagonaler Elementarzelle ($\Sigma = 9$, $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ -artig). Letztere ist zusätzlich in $\frac{2}{3} \frac{1}{3}$ und $\frac{1}{3} \frac{2}{3}$ zentriert, was der Projektion einer R -zentrierten Elementarzelle in der Beschreibung mit hexagonalen Achsen auf die Basisebene entspricht und zur Erzeugung der korrekten Reflexauslöschungen notwendig ist. Das Koinzidenzgitter mit $\Sigma = 7$ existiert anders als jenes mit $\Sigma = 9$ in zwei enantiomorphen Varianten: $(q, p) = (3, 1)$; B, D bzw. $(q, p) = (3, 2)$; A, E. D zeigt eine Domäne in Dreiecksform mit Kantenlänge $7a$, E eine solche mit $10a$, mit a als Gitterparameter des Koinzidenzgitters.

⁴⁰So lassen sich z. B. für ein gegebenes Strukturmodell Schnitte des reziproken Raumes berechnen und mit den entsprechenden, aus Einkristallbeugungsdaten rekonstruierten Schnitten vergleichen.

Tab. 17: Übersicht über die Simulation von Beugungsmustern durch schnelle Fouriertransformation zweidimensionaler Masken. Die mit * gekennzeichneten Fälle schließen die getrennte bzw. gemeinsame Abbildung enantiomorpher Untergitter mit ein.

Art des zur Simulation verwendeten Punktrasters	Simulierte Phase	Abb.
hexagonales Gitter	IrZn_2	30
* hexagonales Gitter mit überlagertem Defektgitter	$\text{c1-IrZn}_3, \text{c1-IrZn}_2, \text{Ir}(\text{Mg,Zn})_3$	303
* Zwillingsgitter	$\text{t-IrZn}_2, \text{t-Ir}(\text{Mg,Zn})_3$	304 (oben)
* Zwillingsgitter mit FFT-Abbrucheffekten	IrZn_2	304 (unten)
Dreiecksdomänenstruktur	c2-IrZn_3	
* Mikrodomänenstruktur des IrZn_2	d-IrZn_2	295 (oben)
* Mikrodomänenstruktur unter Beteiligung von $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$	d-IrZn_2 (hypothetisch)	295 (unten)

Eine Übersicht über die vielfältigen Aspekte dieser und verwandter Methoden zur Beschreibung diffuser Beugungsphänomene geben *Welberry* und *Withers*.^{[338]*[339–344]}

Schlußfolgerungen Der Nutzen der Methode besteht vor allem darin, einen visuellen Zugang zu komplexen Beugungsphänomenen, wie z. B. diffuser Streuung, zu erhalten, für die kaum konventionelle Analysemethoden bestehen. Die Einfachheit der dazu verwendeten Strukturmodelle erweist sich dabei als Vorteil, indem zunächst das Wesentliche hervorgehoben wird. Die direkte Gegenüberstellung der Strukturmodelle und der daraus berechneten Beugungsbilder verdeutlicht den zugrundeliegenden mathematischen Formalismus, wobei durch die Visualisierung die während der menschlichen Evolution besonders stark ausgebildete Fähigkeit zur Mustererkennung optimal genutzt werden kann, um über den Abgleich der Beugungsmuster mit experimentellen Daten ein tieferes Verständnis der zugrundeliegenden Strukturen zu ermöglichen. Im Zusammenhang mit den komplexen Kristallstrukturen des IrZn_2 und IrZn_3 gestattet die Methode so die Entwicklung zwar qualitativer, aber schnell überprüfbarer Modelle der Realstruktur und schafft ein vereinfachtes Verständnis der beobachtbaren Phänomene der Zwillingsbildung, der diffusen Streuung sowie der Realstruktur in Form von Dreiecksdomänen.

Teil IV

Intermetallische Phasen des Systems Ir-Zn

9 Allgemeine Eigenschaften und Trends

Aus der Fülle der experimentell gewonnenen Beobachtungen und Eindrücke werden nachfolgend einige gemeinsame Eigenschaften der synthetisierten Legierungen herausgestellt und etwaige Trends dieser Eigenschaften als Funktion des Iridiumstoffmengenanteils benannt.

9.1 Äußere Merkmale

Präparationsbedingte Form Als Produkte der Umsetzungen findet man in Abhängigkeit von der gewählten (maximalen) Reaktionstemperatur entweder mikrokristalline, mattgraue Pulver oder silberfarbene, metallisch glänzende Reguli. Für *weit unterhalb* des Schmelzpunktes der entstehenden Legierung durchgeführte Reaktionen erhält man matte Pulver von dunkel- bis hellgrauer Farbe, mit einer zu steigendem Ir-Gehalt beobachtbaren Aufhellung (Abb. 32). Lag die höchste während der Reaktion erreichte Temperatur dagegen *knapp unterhalb* des Legierungsschmelzpunktes finden sich makroporöse Sinterkörper (Abb. 33), deren mittlerer Porendurchmesser im unteren Mikrometerbereich liegt, teils schon mit Metallglanz und in unterschiedlichem Maße gegenüber mechanischer Krafteinwirkung stabil (locker zusammenhängend bis fest). Wurde der Schmelzpunkt der Legierung deutlich *überschritten* liegt das Reaktionsprodukt zumeist als ein kompakter, linsenförmiger Regulus mit glatter Oberfläche, stark metallisch glänzend und von silberner Farbe, vor (Abb. 34).

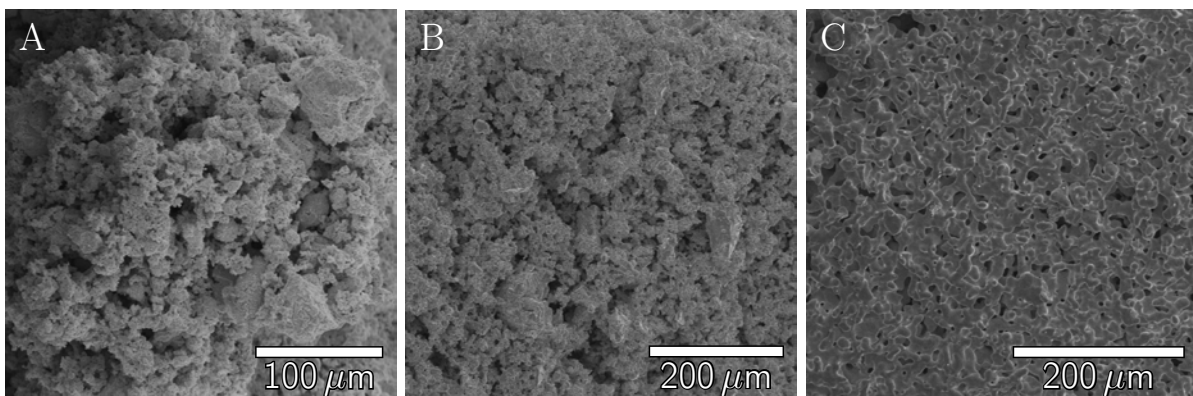


Abb. 32: Rasterelektronenmikroskopisch abgebildete äußere Form von IrZn_3 Präparaten, die bei einer Maximaltemperatur von 600 °C (links), 850 °C (mitte), sowie 1000 °C (rechts) umgesetzt wurden. Das bei 600 °C umgesetzte Präparat ist feinpulvrig, das bei 850 °C warmbehandelte leicht und das bei 1000 °C zur Reaktion gebrachte ist stärker zusammengesintert.

In seltenen Fällen zeigen die aufgeschmolzenen Reguli zusätzliche Oberflächenstrukturierungen, häufig in Gestalt blasiger Einbuchtungen, vereinzelt auch aufgrund hervortretender Kristalle (Abb. 35).

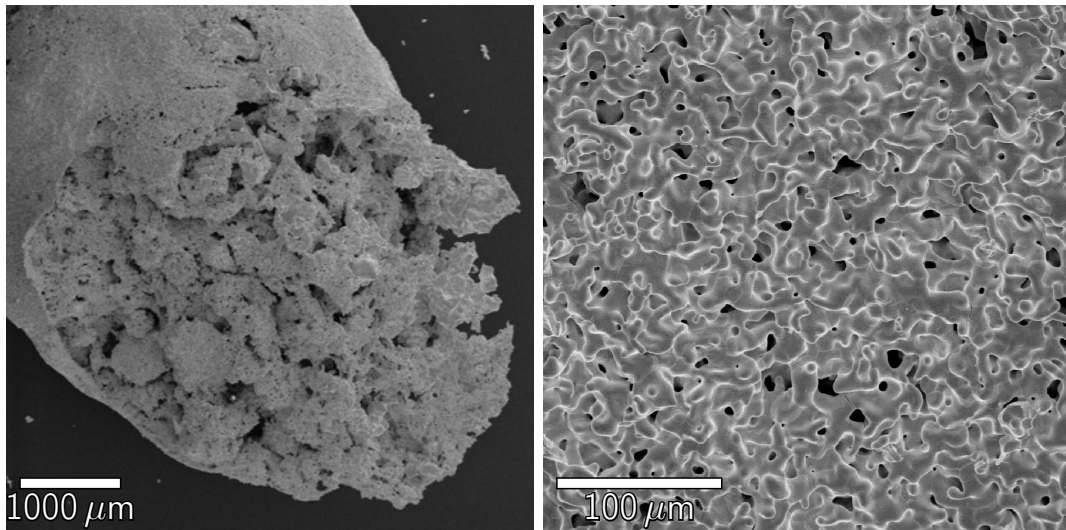


Abb. 33: Makroporöser Sinterkörper (links) und Ausschnittsvergrößerung (rechts) aus demselben ($\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$).

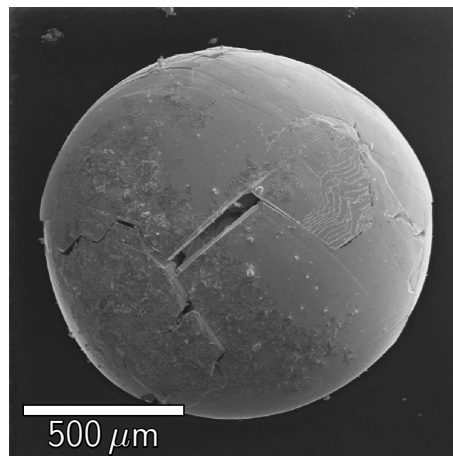


Abb. 34: Aufgeschmolzener Regulus mit relativ glatter Oberfläche ($\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$).

Kristallinität Höhere Temperaturen und längere Auslagerungszeiten erhöhen hierbei ganz allgemein den Grad der Kristallinität der Proben. Ein Beispiel hierfür zeigen rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von Proben der Phasen $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ und $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$, die in der umgebenden Legierungsmatrix eingeschlossene Kristalle zeigen (Abb. 36). Die Aufnahmen sind Beleg für die ausgesprochene Tendenz, besonders der zinkreichen Phasen in Edelmetall-Zink-Systemen, zur Ausbildung großer Kristalle mit gut entwickelten Kristallflächen (idiomorphe bzw. euhedrale Kristalle) in der Schmelze und für die Möglichkeit ihrer Gewinnung daraus durch Heißzentrifugationsmethoden.^[222–224] Für die zinkreichen Phasen $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (Abb. 69) und IrZn_8 (Abb. 84) wird außerdem ein Wachstumsmechanismus über die Gasphase vermutet (vgl. hierzu die Diskussion in Abschnitt 13), befördert durch hinreichend hohe Zn-Partialdrucke über diesen Phasen. Ähnliches mag auch für die Kristalle des IrZn_{13} gelten (Abb. 126). Den abgebildeten Kristallen ist gemeinsam, daß sie die Korrespondenz zwischen Kristallsymmetrie und -habitus widerspiegeln und dabei in der Gestalt von konvexen Polyedern vorliegen, die das geometrische Ideal gut erfüllen: So bildet $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ bevorzugt gekappte Tetraeder, $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ bevorzugt gekappte Oktaeder (beide Polyeder zählen zu den semi-regulären Polyedern, den Archimedischen Körpern) und im Falle des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ beobachtet man in seltenen Fällen hexagonale Prismen.

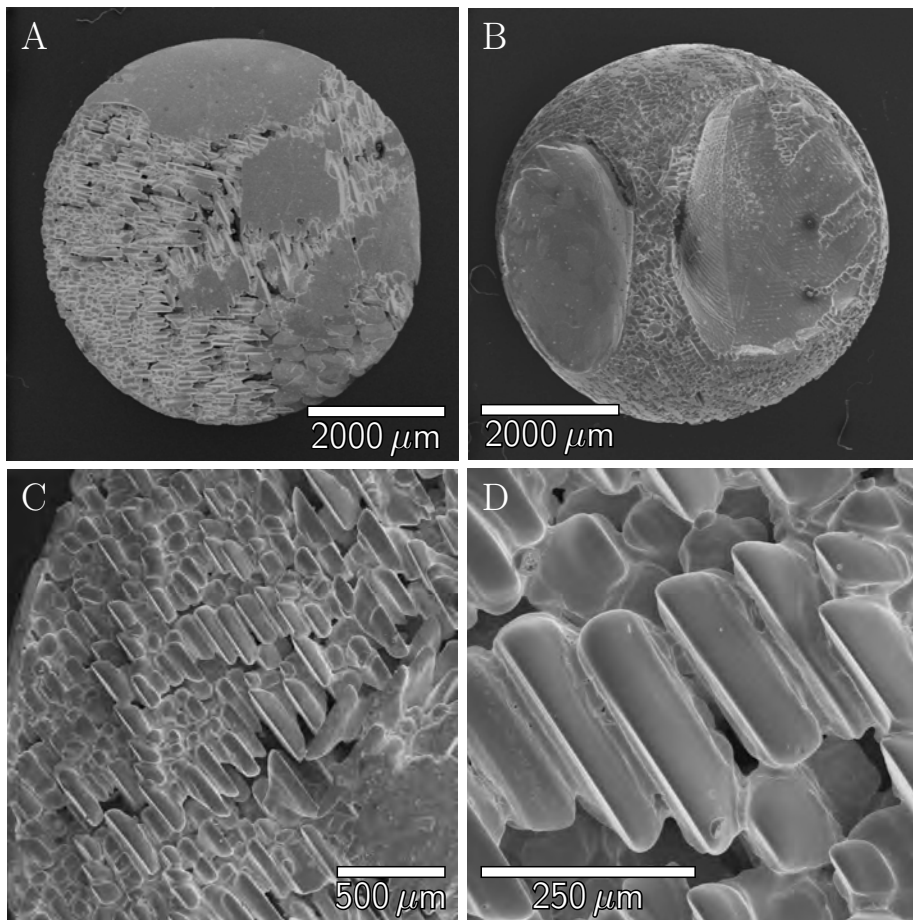


Abb. 35: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines linsenförmigen Regulus, im speziellen Fall zusätzlich mit einer markanten Oberflächenstrukturierung durch eingebettete Kristalle. Abgebildet sind Vorder- (A) und Rückseite (B), sowie Ausschnittsvergrößerungen (C und D).

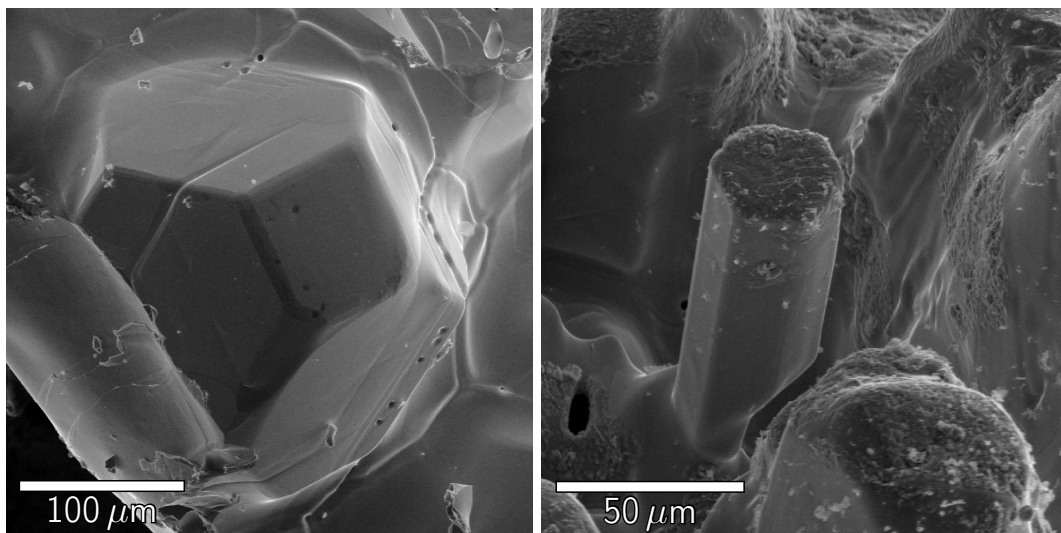


Abb. 36: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen idiomorpher Kristalle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (links, in Form eines gekappten Oktaeders; siehe auch Abb. 37) und $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ (rechts, in Form eines hexagonalen Prismas), partiell eingeschlossen in der sie umgebenden Matrix aus einer Legierung gleicher Zusammensetzung, als Beispiel für eine erfolgreiche Kristallisation aus der Schmelze.

9.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften Duktilität bzw. Sprödigkeit und Härte zeigen weniger einen Trend mit zunehmendem Ir-Gehalt als eine merkliche Variation entsprechend der jeweils vorliegenden intermetallischen Phase.

Mit Duktilität bezeichnet man die Eigenschaft eines festen Stoffes sich aufgrund einer äußeren Krafteinwirkung dauerhaft zu verformen (hohe plastische Verformbarkeit bis zur Bruchgrenze). Im Gegenteil hierzu bricht ein spröder Feststoff ohne daß es vorher zu einer nennenswerten plastischen Verformung kommt (geringe Bruchdehnung). Die Härte einer Substanz kennzeichnet deren Vermögen, einer mechanischen Krafteinwirkung einen Widerstand entgegenzusetzen. Als Maß hierfür kann z. B. die Eindringtiefe eines Prüfkörpers definierter Geometrie in die Oberfläche der Substanz bei konstanter Krafteinwirkung gelten. (z. B. Härteprüfung nach *Vickers*).

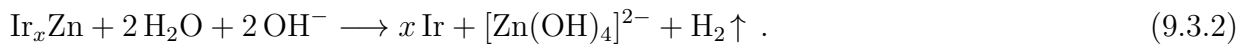
Legierungen mit stoffmengenbezogenen Iridiumgehalten geringer als $\approx 5\%$ sind duktil, was vermutlich auf die Anwesenheit der Randlösungsphase Zn(Ir) zurückzuführen ist. Wie zu erwarten führt das Hinzulegieren von Ir zu reinem Zn über diese Grenze hinaus zu einer deutlichen Versprödung der Legierung, so daß sich alle zinkreichen intermetallischen Phasen – IrZn_{8+δ}, sp-IrZn_{8,8}, IrZn₉, IrZn₁₃ sowie Ir_{7+7δ}Zn_{97–11δ} – schon bei geringer Druckeinwirkung leicht mechanisch zerteilen lassen. Gleiches trifft auf die Phasen Ir₂₁Zn₁₀₀ und Ir₁₃Zn₅₆ zu. Demgegenüber zeichnen sich die kubische γ -Messingphase Ir₄Zn₂₂, sowie deren rhomboedrische Verzerrungsvarianten Ir₆Zn₂₀ und Ir₇Zn₁₉ durch hohe Härte und geringe Duktilität aus (unter den intermetallischen Phasen des Cu–Zn Systems zeichnet sich die γ -Messing Phase durch ein Härtemaximum aus^[345]), so daß Reguli aus diesen Legierungen zumeist erst durch eine kurze und starke Krafteinwirkung (in Form eines Hammerschlags und eingeschlossen in einer Stempelzelle) grobzerkleinert werden mussten, bevor die Herstellung einer Pulverprobe möglich war. Dies kontrastiert vor allem im Falle des Ir₇Zn₁₉ mit der Sprödigkeit der eng benachbarten Phasen IrZn₂ und IrZn₃, die sich von allen intermetallischen Phasen des Zweistoffsystems am einfachsten zu zerkleinern lassen scheinen. Auf diese Weise lassen sich kleinste Beimengungen von Ir₇Zn₁₉ im Gemenge mit IrZn₃ bereits beim Zerkleinern der aufgeschmolzenen Probe erkennen. Das äquimolar zusammengesetzte IrZn erscheint schließlich, abgesehen von reinem Ir, als die härteste Substanz des binären Systems. Durch Messung der druckabhängigen Variation des Elementarzellvolumens konnte der Kompressionsmodul des IrZn bestimmt und sich mindestens in diesem Fall die intuitive Einschätzung der relativen Härte bestätigen lassen (vgl. Abschnitt 17.1.5).

9.3 Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen

Allgemeines Sämtliche intermetallischen Phasen des Iridiums und Zinks sind gegenüber Säuren und Basen gleichermaßen unbeständig und zersetzen sich darin vollständig unter Wasserstoffentwicklung. Die Zersetzlichkeit ist hierbei auf die Reaktivität des Zinks zurückzuführen, welches unter Zurücklassung von metallischem Iridium aus den Legierungen herausgelöst wird.

Exemplarisch werden die Reaktionen der Legierungen mit überschüssiger Salzsäure HCl_(aq) und Natronlauge NaOH_(aq) betrachtet. Die Auflösung der binären Legierungen Ir_xZn ($0 < x \leq 1$)

erfolgt dann gemäß



Das zurückbleibende Iridium erscheint als feinstverteiltes, schwarzes Pulver und enthält in diesem Zustand noch geringe Mengen Zink, wie sich durch EDX-Analysen zeigen lässt.

Kristallisation in einer Zn-Matrix Die Beständigkeit sowohl gegenüber verdünnter Salzsäure, wie verdünnter Natronlauge ist immerhin so groß, daß sich Kristalle der intermetallischen Phasen aus einer sie umgebenden Zink-Matrix herauslösen lassen. Daraus ergibt sich eine Methode zur Kristallisation der mit flüssigem Zink koexistierenden binären Phasen in einem Überschuß an Zink, wobei die Phasenbildung durch die Wahl der Reaktionstemperatur gesteuert werden kann. So erhaltene Kristalle besitzen den Vorteil, daß sie in der Schmelze isometrisch wachsen konnten und daher meist in einheitlicher Größe und gut ausgebildeter Gestalt anfallen. Von Nachteil ist es, daß sich ein oberflächlicher Angriff der Kristalle nicht vermeiden lässt, so daß die Oberfläche bereits durch anhaftendes metallisches Iridium geschwärzt erscheint (Abb. 37). Entnimmt man die Kristalle, sobald sie vollständig herauspräpariert sind, nicht zügig der Lösung, beobachtet man deren fortschreitende Zersetzung hin zu einem porösen, schwarzen Rückstand, der nahezu ausschließlich aus Iridium besteht. Das geschilderte Verfahren der Kristallherauslösung aus einer umgebenden Zn-Matrix stellt eine Alternative zur Abtrennung der flüssigen Zn-Schmelze mittels Schmelzzentrifugationstechniken dar, sofern bei der Synthese ein großer Überschuß an Zn eingesetzt wird (siehe auch Abschnitt 6).

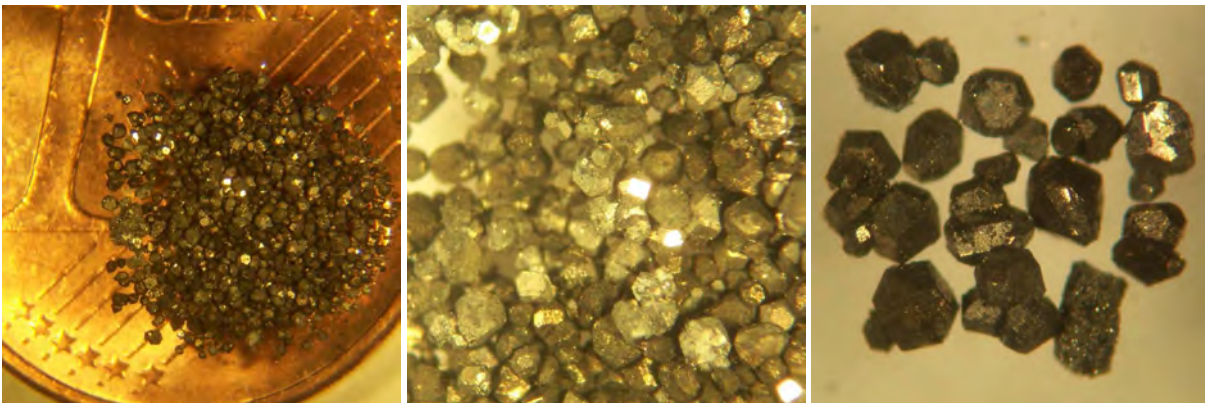


Abb. 37: Aus einer Zn-Matrix mit Hilfe von verdünnter Salzsäure herausgelöste Kristalle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ mit gekappt oktaedrischer und polyedrischer Kristallgestalt in unterschiedlicher Vergrößerung. Die Oberfläche ist durch den Auflösungsprozeß aufgeraut und aufgrund von aufgelagertem metallischem Ir erscheinen die Kristalle bronzefarben bis schwarz. Zur Größenabschätzung sind die herausgelösten Kristalle im linken Bild auf einer 1 Cent Euromünze abgebildet.

Auflösung in Königswasser Vergleichbare Ergebnisse erhält man auch bei Verwendung oxidierender Agenzien wie Königswasser, welches zum Aufschluß der Legierungen benutzt werden sollte, um anhand der Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) eine unabhängige Bestimmung der Zusammensetzung ausgesuchter Legierungen vorzunehmen. Die

vollständige Auflösung ≈ 30 mg wiegender Proben von Legierungen unterschiedlichen Iridiumgehalts in jeweils ≈ 60 ml Königswasser gelang allerdings auch in der Hitze und über einen Zeitraum von mehreren Stunden nicht. Auf eine mögliche Einzelbestimmung nur des Zinks wurde verzichtet, ebenso wie auf einen möglichen Aufschluß der Proben, z. B. in einer alkalischen Oxidationsschmelze, und ihre anschließende Analyse durch andere naßchemische oder instrumentelle Methoden, da hierbei keine größere Genauigkeit als bei der energiedispersiven Röntgenspektrometrie erwartet wurde. Diese Inertheit des Iridiums erstaunt umso mehr, da das Metall durch die Reaktion mit Zink zur binären Legierung maximal zerteilt, nämlich auf atomarer Ebene in einer Zink-Matrix dispergiert wird. Bei der Auflösung der Zink-Matrix sollte also eine feinstverteilte und aufgrund ihres höheren Zerteilungsgrades leichtlöslichere Form des Metalls entstehen (vgl. [170], S. 1563: *Königswasser* sowie konzentrierte Schwefelsäure vermögen allerdings *feinstgepulvertes* Rh und Ir *sehr langsam* zu lösen).

9.4 Beständigkeit gegenüber Oxidation durch den Sauerstoffanteil der Luft oder Feuchtigkeitseinwirkung

Reaktivität unter Umgebungsbedingungen Die hergestellten Legierungen des Iridiums mit Zink sind sämtlich unter gewöhnlichen Umgebungsbedingungen stabil. Bei Proben die im Labor in grobkristalliner oder gepulverter Form mehrere Jahre, nur durch eine Abdeckung vor Staub geschützt, der umgebenden Atmosphäre ausgesetzt waren, zeigten sich äußerlich und in nochmals gemessenen Pulverdiffraktogrammen keine Veränderungen zum ursprünglichen Zustand.

Reaktivität bei hohen Temperaturen Bei hohen Temperaturen erfolgt in Anwesenheit von Sauerstoff die Oxidation der Legierungen, zunächst unter allmählicher Zersetzung zu Ir-reicheren Legierungen und ZnO. Später, nach vollständiger Konsumption des in der Legierung enthaltenen Zn und hinreichend hohe Temperaturen vorausgesetzt, erfolgt auch die Oxidation zu IrO₂. In vielen Fällen fallen die Oxide hierbei in grobkristalliner Form an (siehe hierzu Abschnitt 10).

Eine partiell erfolgte Oxidation mag möglicherweise katalytisch aktive Produkte liefern (Ir hochdispers in einer ZnO-Matrix geträgert), jedoch wurden hierzu keine eigenen Experimente ausgeführt, so daß an dieser Stelle nur auf vergleichbare Systeme in der Literatur verwiesen werden kann.^[346]

9.5 Magnetismus

Allgemeiner Trend Die magnetischen Eigenschaften der binären Legierungen lassen sich über weite Bereiche des Zustandsdiagramms aus denen der konstituierenden Elemente ableiten.

Elementares Zink ist diamagnetisch und gleiches gilt für die zinkreichen intermetallischen Phasen wie z. B. IrZn₁₃,^[347] Ir_{7+7 δ} Zn_{97-11 δ} bis einschließlich des Ir₄Zn₂₂, wobei der dominierende Einfluß, der dem Diamagnetismus der Rumpfelektronen zukommt, mit zunehmendem Iridiumstoffmengenanteil abnimmt.

Elementares Iridium zeigt einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus, der von den unkompenzierten magnetischen Momenten der Leitungselektronen herrührt (*Pauli*-Paramagnetismus) und ähnlich, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägt, verhält sich diesbezüglich IrZn.

Dagegen werden für die intermediär, im Bereich $0,154 < \chi_{\text{Ir}} < 0,5$, angesiedelten Phasen komplexere Phänomene beobachtet, denen kooperative magnetische Wechselwirkungen zugrundeliegen. Dies ist insofern bemerkenswert, als nur wenige zinkreiche intermetallische Phasen mit dieser Eigenschaft bekannt sind.⁴¹ Im Ir–Zn System äußern sich die kooperativen magnetischen Wechselwirkungen durch einen starken Anstieg in den magnetischen Suszeptibilitäten, was auf ferro- oder ferrimagnetische Kopplungen zurückzuführen sein dürfte.

Eine Übersicht über die magnetischen Phänomene, die an binären Ir–Zn Phasen beobachtet werden können, gibt Abb. 38, wobei die Auswahl auf repräsentative Phasen beschränkt ist.

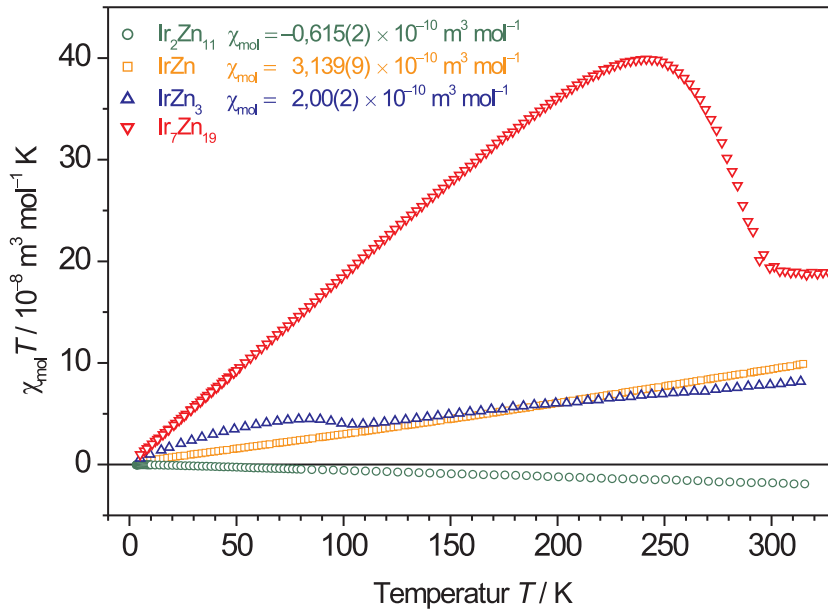


Abb. 38: Auftragung von $\chi_{\text{mol}} T$ gegen T für die Phasen $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, IrZn_3 , $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ und IrZn . Im Falle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ und IrZn entspricht der Kurvenverlauf jeweils einer Geraden mit negativer bzw. positiver Steigung, während sich für IrZn_3 und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ kompliziertere Temperaturabhängigkeiten ergeben. Demnach erweisen sich $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ als diamagnetisch, IrZn als (*Pauli*-)paramagnetisch, sowie IrZn_3 und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ als kooperativ magnetisch (ferromagnetisch, vgl. Abb. 39 und Abb. 40).

Die magnetische Ausordnung erfolgt unterhalb relativ hoher kritischer Temperaturen $T_C > 50 \text{ K}$, die zur iridiumreichen Seite noch weiter ansteigen. Für IrZn_3 bestimmt man die kritische Temperatur zu $T_C \approx 100 \text{ K}$ und für $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ liegt dieselbe bereits oberhalb der Raumtemperatur (vgl. die folgenden Abschnitte).

Magnetische Eigenschaften des IrZn_3 und $\text{Ir}(\text{Mg}, \text{Zn})_3$ Das magnetische Verhalten des IrZn_3 (sk02) ist in Abb. 39, 40 und 41 abgebildet. Abb. 39 zeigt die Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} des IrZn_3 . Hierzu wurde die Probe (sk02, 154,04 mg) zunächst auf 4 K abgekühlt, während des Aufheizens auf 350 K feldfrei vermessen (ZFC = *zero field cooled*), anschließend einem Magnetfeld vorgegebener Feldstärke ausgesetzt und während des erneuten Abkühlens auf 4 K bei der jeweils vorgegebenen Feldstärke vermessen (FC = *field cooled*). Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug jeweils 5 K/min.

⁴¹Ein prominentes Beispiel stellt die *Laves*-Phase ZrZn_2 dar, für die eine vorher unmöglich geglaubte Koexistenz von Supraleitfähigkeit und ferromagnetischen Ordnungszuständen nachgewiesen wurde.^[348, 349]

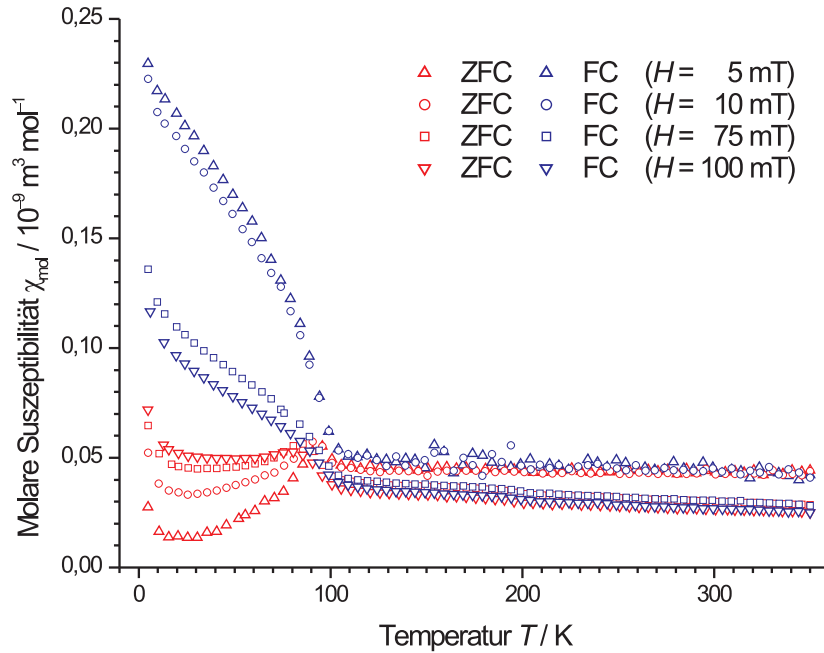


Abb. 39: Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} des IrZn_3 . Für jede Feldstärke wurde eine Messung mit (FC = *field cooled*) und ohne (ZFC = *zero field cooled*) zugeschaltetes Magnetfeld vorgenommen. Hierbei sind die während des Aufheizens gemessenen Werte durch rot hervorgehobene Symbole (z. B. Δ) gekennzeichnet, und die während des Abkühlens gemessenen Werte entsprechend durch blau hervorgehobene Symbole (Δ). Bei einer kritischen Temperatur $T_c \approx 100$ K kommt es zum Einsetzen kooperativer magnetischer Effekte.

Im Falle des IrZn_3 beobachtet man bei einer kritischen Temperatur $T_c \approx 100$ K das Einsetzen einer kooperativen magnetischen Ausordnung der Probe (oberhalb der kritischen Temperatur ist die Probe temperaturunabhängig paramagnetisch). Die Aufspaltung der FC- und ZFC-Kurven ist hierbei bei kleinen Feldstärken ($H = 5$ mT, Δ -Symbole) am größten. Bei verschiedenen, konstant gehaltenen Temperaturen wurde außerdem die Feldabhängigkeit der Magnetisierung untersucht (Abb. 40). Das Vorliegen einer Hysterese in der $M(H)$ -Kurve charakterisiert eine ferromagnetische Wechselwirkung. Mit zunehmender Temperatur beobachtet man eine Abflachung der Hysteresekurve, im Sinne einer geringer werdenden Feldstärkeabhängigkeit der Magnetisierung (abnehmende Remanenz- bzw. Sättigungsmagnetisierung). Oberhalb der kritischen Temperatur fallen die beiden Zweige der Hysteresekurve annähernd zusammen (verschwindende Koerzitivfeldstärke) und bilden eine S-Kurve, wie sie typischerweise bei superparamagnetischen Wechselwirkungen zu beobachten ist. Unterhalb der kritischen Temperatur nimmt die Koerzitivfeldstärke mit sinkender Temperatur zu, die Zweige der Hysteresekurve sind deutlich voneinander getrennt.

Aus den in Abb. 40 gezeigten Hysteresekurven lassen sich jeweils verschiedene Größen bestimmen. Neben der Remanenzmagnetisierung M_R und der Koerzitivfeldstärke H_C , die ein ferromagnetisches Material charakterisieren ($M_R \approx 6 \times 10^{-6} \mu_B (\text{Ir-Atom})^{-1}$, $H_C \approx 0,047$ T bei 60 K), sind dies die Sättigungsmagnetisierung M_{sat} und die molare magnetische Suszeptibilität χ_{mol} . Die Sättigungsmagnetisierung M_{sat} ergibt sich aus der linearen Anpassung der Hysteresekurve im Hochfeldbereich als Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ($M_{\text{sat}} = 15,5 \times 10^{-6} \mu_B$ bei 60 K). Die molare magnetische Suszeptibilität χ_{mol} berechnet sich aus dem Steigungswinkel der

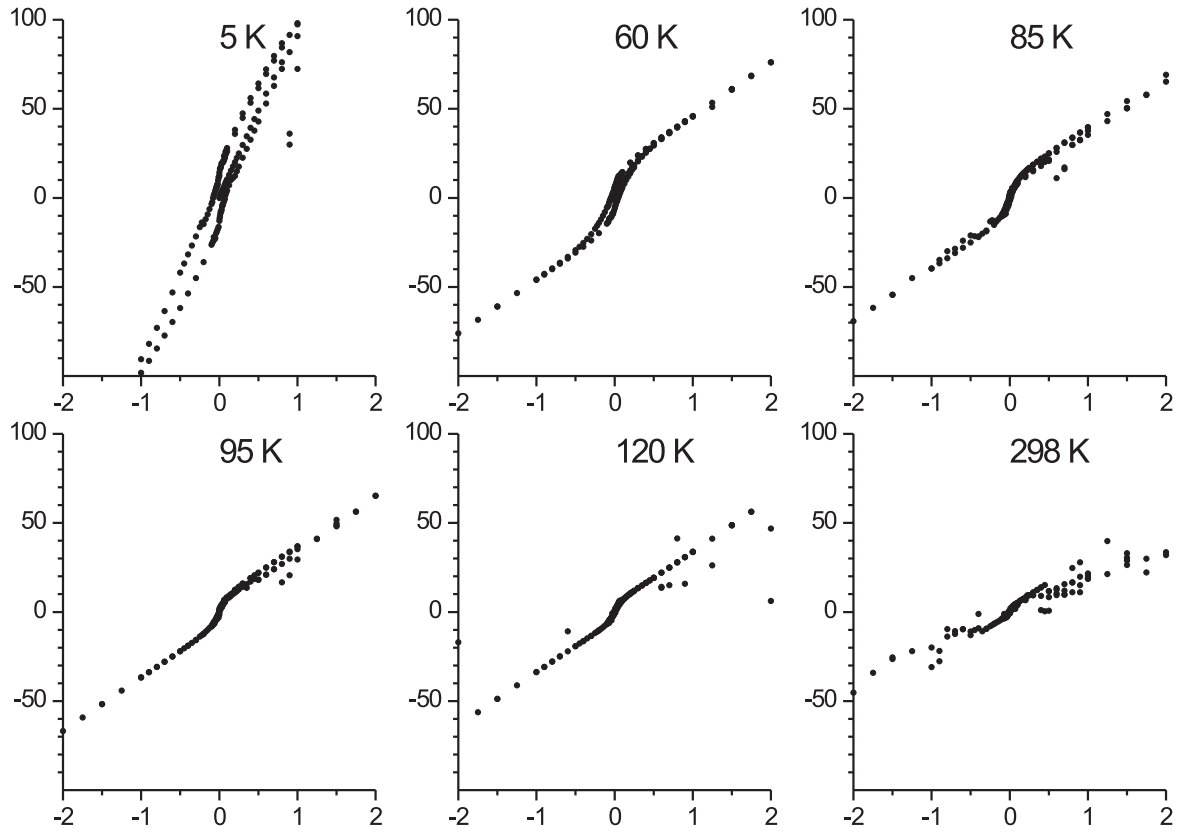


Abb. 40: Hysteresekurven des IrZn_3 als Funktion der Temperatur. Aufgetragen ist jeweils die Magnetisierung M (in $10^{-6} \mu_{\text{B}} (\text{Ir-Atom})^{-1}$) gegen die Feldstärke H (in T) für sechs verschiedene Temperaturen (5 K, 60 K, 85 K, 95 K, 120 K und 298 K); vier davon unterhalb der kritischen Temperatur $T_c \approx 100$ K, zwei davon oberhalb derselben.

Ausgleichsgeraden (aus Hochfelddaten: $\chi_{\text{mol}} = 1,7 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 60 K = (nahezu) temperaturunabhängiger Paramagnetismus, vgl. annähernd gleiche Geradensteigungen in Abb. 40, außer bei 5 und 298 K). Die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Werte sind in Abb. 41 gegen die Temperatur aufgetragen.

Aus einer Auftragung von χ_{mol}^{-1} gegen T konnte ein effektives magnetisches Moment pro Ir-Atom zu $\mu_{\text{eff}} \approx 0,272(2) \mu_{\text{B}}$ bestimmt werden.

Für $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ beobachtet man entsprechende Phänomene. Man erhält eine Sättigungsmagnetisierung von gleicher Größenordnung: $M_{\text{sat}} = 69 \times 10^{-6} \mu_{\text{B}}$ (ch11; im Tantaltiegel gesinterte Probe der Zusammensetzung $\text{Ir}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{65}$) bzw. $M_{\text{sat}} = 86 \times 10^{-6} \mu_{\text{B}}$ (wh109; im Tantaltiegel mit Glaskohlenstoffeinsatz aufgeschmolzene Probe der Zusammensetzung $\text{Ir}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{65}$) jeweils bei 298 K.

Die magnetischen Eigenschaften des IrZn_3 und $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ sind insofern bemerkenswert, als der Magnetismus der Elemente zunächst keine solchen Eigenschaften erwarten läßt. Am ehesten mag man dem Ir zugestehen, aufgrund seiner Stellung im Periodensystem, Träger eines magnetischen Moments zu sein. In anderem Zusammenhang wird für Ir jedoch ein magnetisches Moment von $\mu(30 \text{ K}) = 0,015(1) \mu_{\text{B}} (\text{Ir-Atom})^{-1}$ berichtet (in einer intermetallischen Phase der Zusammensetzung IrMnAl ^[350]).

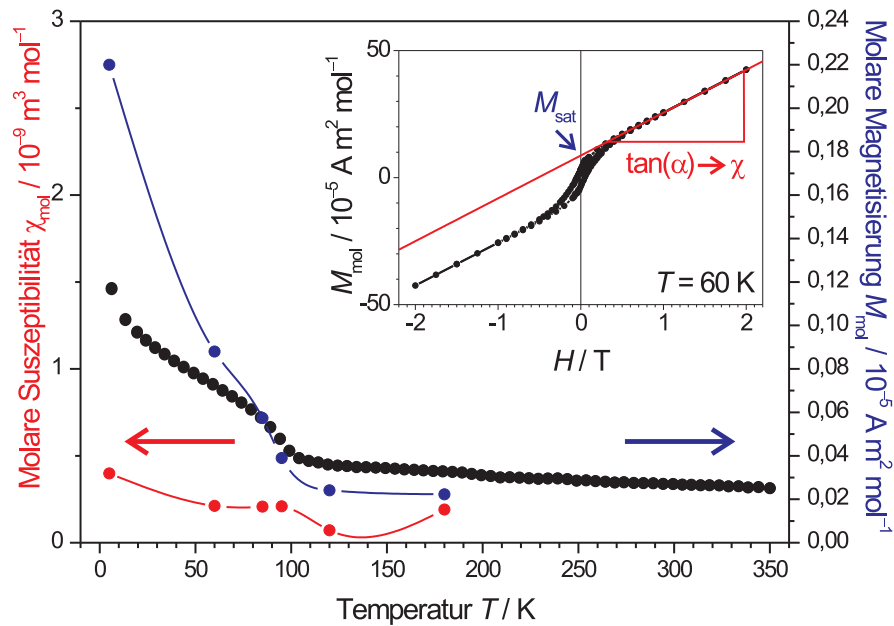


Abb. 41: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} und der Sättigungsmagnetisierung M_{sat} des IrZn_3 auf Grundlage feldstärkeabhängiger Messungen bei sechs unterschiedlichen Temperaturen ober und unterhalb der kritischen Temperatur (im Inset für die Messung bei $T = 60 \text{ K}$ gezeigt). Eine repräsentative temperaturabhängige Messung der molaren Magnetisierung ist ergänzend im Vordergrund abgebildet.

Phänomenologisch ähnliche Effekte bezüglich der Temperaturabhängigkeit der (Gleichstrom-)suszeptibilität in FC- und ZFC-Messungen beobachtet man bei Übergangsmetallsiliciden wie dem U_2IrSi_3 .^[351] Deren Kristallstruktur ist die einer AlB_2 -Fehlordnungsvariante, in der Ir- und Si-Atome zufällig auf den Positionen eines Honigwabennetzes verteilt sind, während die U-Atome ein Dreiecksnetz bilden. Obgleich sich die Systeme chemisch kaum vergleichen lassen (unter anderem, weil das hexagonale Achsenverhältnis stark voneinander abweicht; vgl. AlB_2 -Typ vs. ω -Phase), entsprechend die dort gemessenen Effekte, dem Verhalten eines Spinglases bzw. eines schwach itineranten Ferromagneten. Phänomenologisch dürfte IrZn_3 und seine Nachbarphasen dieser Klassifikation entsprechen. Dies können jedoch nur weitere Messungen, z. B. der Wechselstrom-Suszeptibilitäten oder der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme zeigen. Ob die eigentümlichen Effekte im spezifischen Widerstand des IrZn_3 (Abschnitt 18.3) auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind, oder Artefakte der Messung darstellen, ist ebenfalls noch nicht bekannt.

Das Zusammenspiel von magnetischen Phänomenen mit einer inkommensurablen Dichtewelle illustriert das Beispiel $\text{Zr}_3(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_4$, einer Substitutionsphase, die sich vom Zr_3Rh_4 ableitet, das seinerseits ein Beispiel für eine inkommensurabel modulierte Dreiecksdomänenstruktur ist.^[352]

Die magnetischen Eigenschaften des IrZn_3 und $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ sind außerdem von besonderem Interesse, weil sich zu den ferromagnetischen Eigenschaften das Vorhandensein einer chiralen Symmetrie gesellt (im Fall des IrZn_3 möglicherweise durch die inkommensurable Modulation gebrochen, im Fall der lock-in Phase jedoch höchstwahrscheinlich vorhanden). Die azentrische Symmetrie ist eine notwendige Voraussetzung für das Vorliegen von ferroelektrischen Eigenschaften, die, sofern gleichzeitig ferromagnetische Eigenschaften vorliegen, zu einer interessanten und aktuell stark erforschten Eigenschaftskombination führt (Stichwort: multiferroische Materialien).^[353–356]

10 Nebenphasen

Einleitung Aufgrund des explorativen Charakters eines großen Teils der durchgeführten Umsetzungen oder infolge fehlgeschlagener Experimente wurden inhomogene Präparate erhalten, in denen außer den oder anstelle der beabsichtigten binären intermetallischen Phasen das Vorkommen weiterer Nebenphasen festgestellt werden konnte.

Ursachen der Bildung von Nebenphasen Wesentliche Ursachen für die Bildung von Nebenphasen bei der Synthese binärer Ir–Zn- und ternärer Ir–Mg–Zn-Legierungen sind:

- (i) unvollständige Umsetzungen der elementaren Edukte (Ir, Mg, Zn),
- (ii) Reaktionen der Edukte und intermediär gebildeten Produkte mit in den Edukten oder der umgebenden Atmosphäre enthaltenem Sauerstoff (IrO_2 , MgO , ZnO),
- (iii) Reaktionen einer oder mehrerer Komponenten der vorgelegten Reaktionsgemenge mit den eingesetzten Containermaterialien Quarzglas, Stahl, Molybdän oder Tantal (Mg_2Si).

10.1 Nebenphasen aus unvollständigen Umsetzungen: Zn

Mit Abstand die am häufigsten zu beobachtende Nebenphase bei der Herstellung binärer Legierungen des Ir mit Zn ist das elementare Zn selbst. Der Anteil am Gesamtvolumen einer Umsetzung ist hierbei im allgemeinen gering, jedoch läßt sich nur unter speziellen Bedingungen eine wirklich vollständige Reaktion des Zn mit Ir erzwingen. Die dazu notwendigen Maßnahmen sind in Kapitel 5, das sich allgemein mit den Synthesebedingungen der in dieser Arbeit untersuchten intermetallischen Phasen befasst, zusammengestellt. Die Häufigkeit des Auftretens des Zn als Nebenphase und vor allem die Vielgestaltigkeit seines Vorkommens begründen die nachfolgend angestellten morphologischen Studien. Auf die Angabe von Reaktionsbedingungen wurde hierbei verzichtet, da es sich bei den vorgestellten Beobachtungen um ihrer Art nach überwiegend „zufällige“ Ergebnisse handelt, in dem Sinne, daß sie unbeabsichtigt erhalten wurden. Die abgebildeten Beispiele zeigen eine Auswahl besonders repräsentativer Erscheinungsformen des metallischen Zinks. Die Vielfalt der Erscheinungsformen ist bemerkenswert: man findet Zink in der Gestalt von

- (i) idealen Kugeln (ausnehmlich der Auflageflächen),
- (ii) partiell und in unterschiedlichem Ausmaß facettierten Kugeln,
- (iii) vielfach facettierten, polyedrischen Kristallen,
- (iv) abgestumpft hexagonal bipyramidalen, zum Teil polysynthetisch verzwilligten und
- (v) ideal hexagonal prismatischen Kristallen, sowie
- (vi) daraus abgeleiteten Mischformen, und selten auch in Form von
- (vii) dendritisch verwachsenen Aggregaten.

Für detaillierte Erläuterungen sei auf die in den jeweiligen Bildunterschriften enthaltenen Kommentare verwiesen (Abb. 42, 43, 44 und 45).

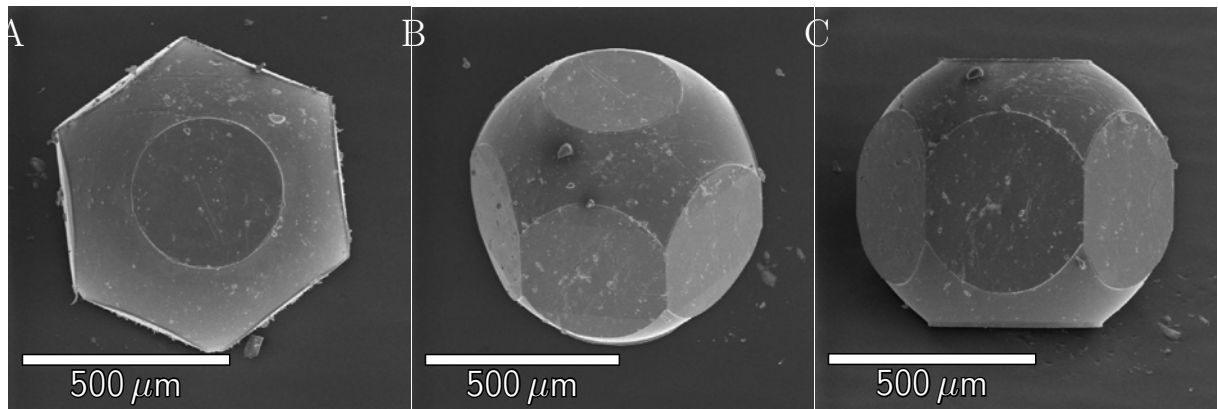


Abb. 42: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Zn-Partikels mit intermediärer Form zwischen der einer idealen Kugel und eines idealen hexagonalen Prismas.

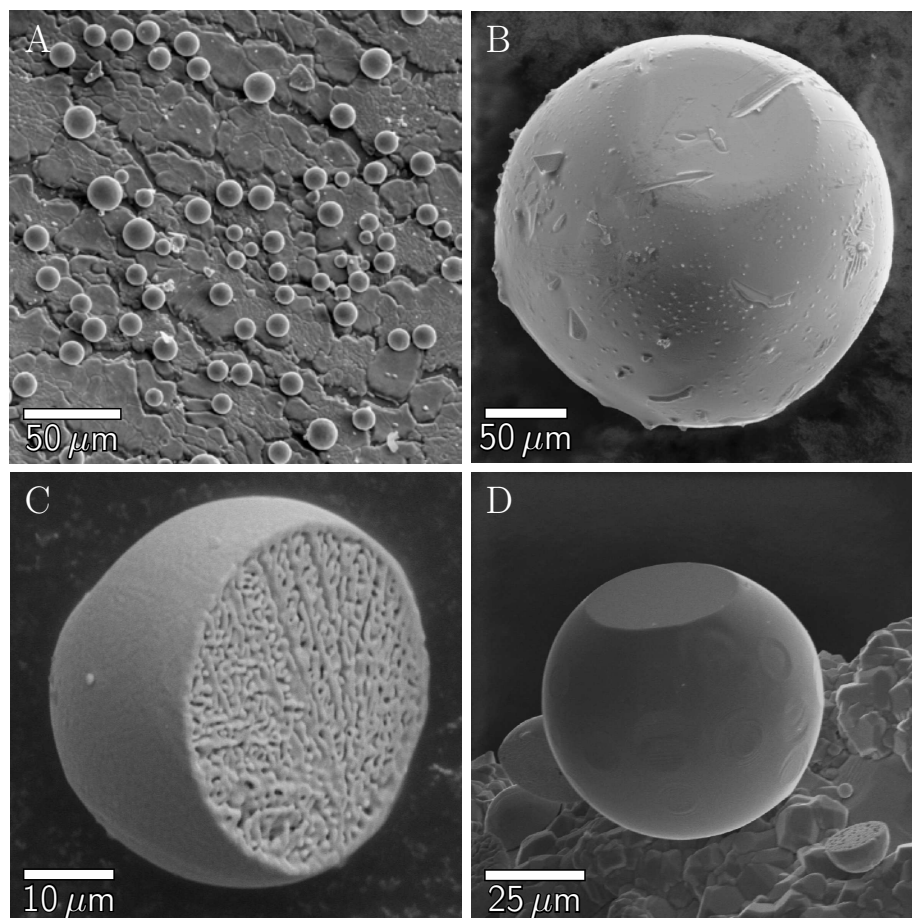


Abb. 43: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zn-Kugeln: A Auf Quarzglas aufgewachsene Zn-Kugeln, deren Durchmesser zwischen zehn und zwanzig Mikrometer beträgt. Zur störungsfreien Abbildung der nichtleitenden Quarzglasoberfläche wurde die Probe zuvor mit Kohlenstoff bedampft; B Einzelne Zn-Kugel mit anhaftenden Kristallen und ebener Auflagefläche; C Bildung eines komplexen dendritischen Musters auf der Auflagefläche einer Zn-Kugel; D Einzelne Zn-Kugel mit ebener Auflagefläche und beginnender vielfacher Facettierung.

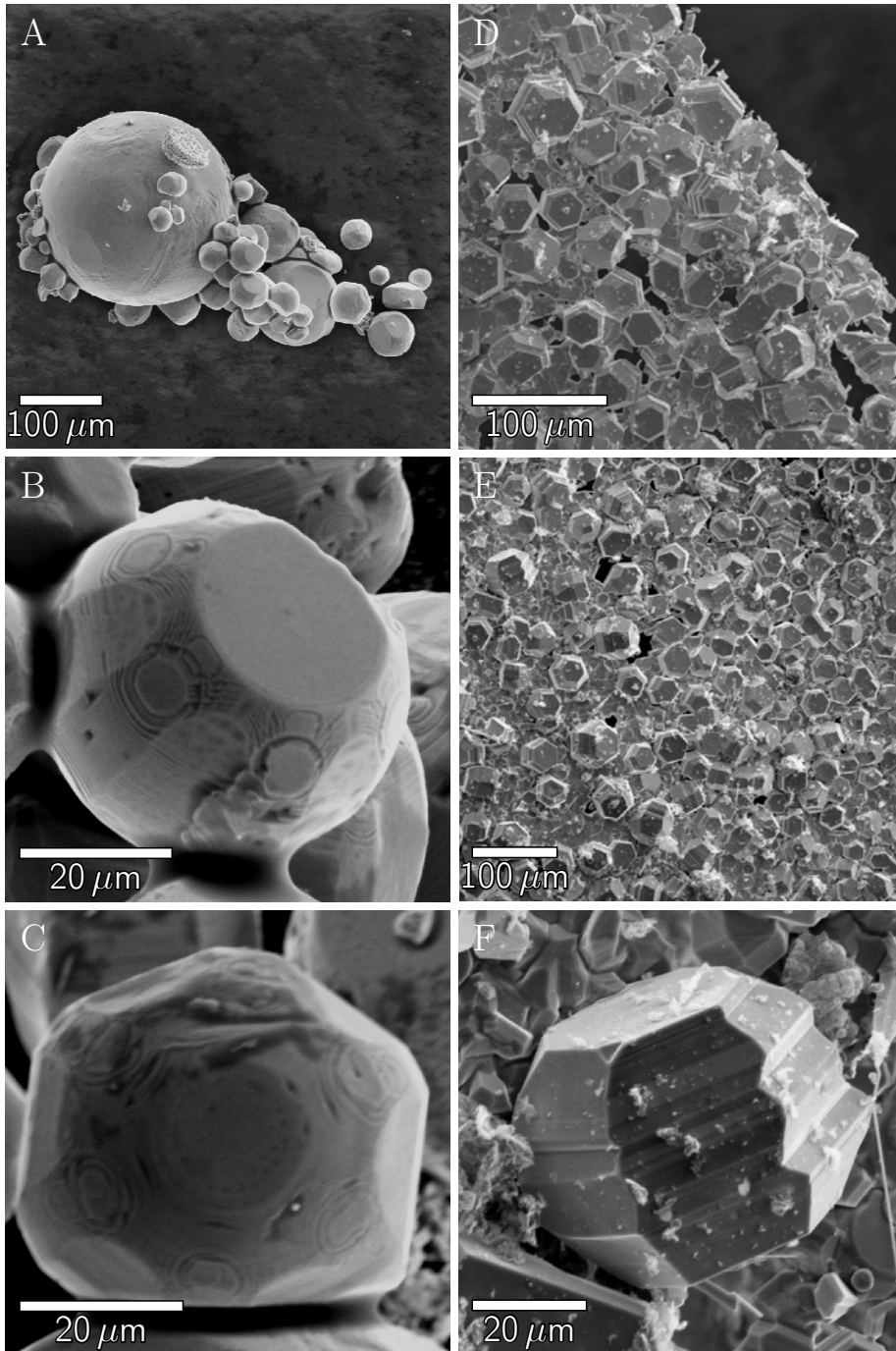


Abb. 44: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen hexagonal facettierter Zn-Kugeln und polysynthetisch verzwilligter Zn-Kristalle: A Konglomerat von Zn-Kugeln; B und C Ausschnittsvergrößerungen aus A: trommelförmige Partikel mit beginnender hexagonaler Facettierung; D und E Konglomerat polysynthetisch verzwilligter Zn-Kristalle; F Ausschnittsvergrößerung aus E: einzelnes polysynthetisch verzwilligtes Kristallaggregat.

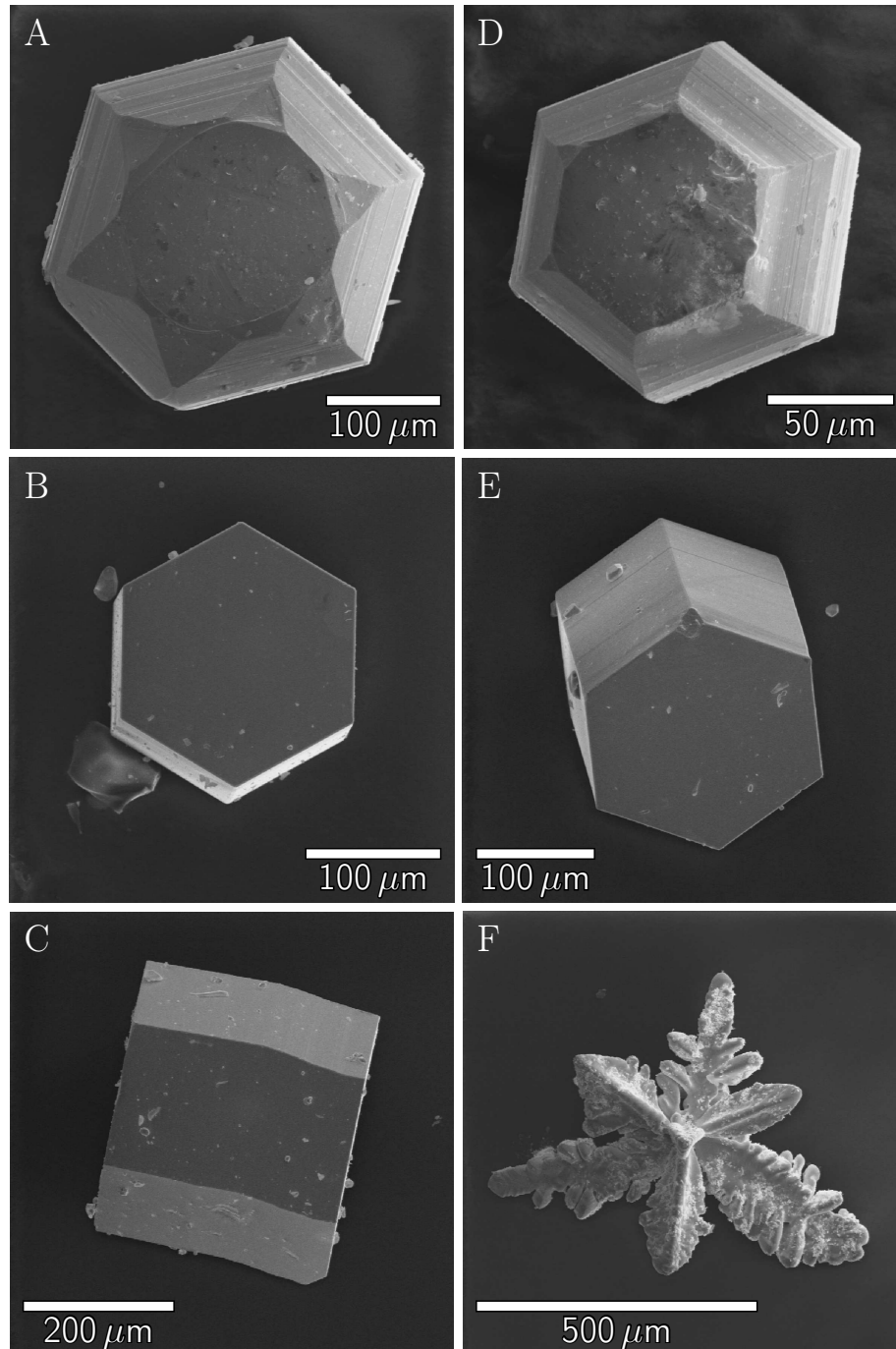
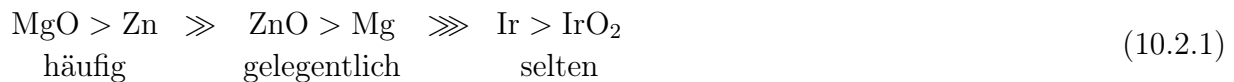


Abb. 45: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen hexagonal prismatischer Zn-Kristalle und -Dendriten: A mehrfach abgestumpfter hexagonal bipyramidaler Zn-Kristall; B wie A, aber mit stärker prismatischem Habitus; C idiomorpher Zn-Kristall mit idealer hexagonal prismatischer Form, Blick auf die hexagonale Basisfläche; D wie C, Blick leicht gegen den Betrachter verkippt, mit Ansicht eines Teils der Mantelflächen; E wie C, Blick von der Seite auf die Hälfte der Mantelflächen. Der Kristall zeigt die für Zn-Kristalle aufgrund seiner Duktilität typischen plastischen Versetzungen parallel zur Basisfläche des hexagonalen Prismas; F dendritisch gewachsener Zn-Kristall.

10.2 Nebenphasen aus der Reaktion mit Sauerstoff: IrO₂

Es handelt sich dabei zumeist um die Oxide der eingesetzten elementaren Edukte oder die nicht vollständig umgesetzten Elemente selbst. Nach der Häufigkeit ihres Auftretens geordnet beobachtet man dann als typische Nebenphasen:



Bei der Synthese ternärer Phasen mit Mg ist die unbeabsichtigte Bildung von kleinen Mengen MgO nur mit einigem Aufwand zu verhindern, z. B. indem man als Edukt nur solches Mg verwendet, welches in Form von Mg-Band vorliegt und zuvor durch kurzes Einwirkenlassen von halbkonzentrierter Salzsäure von seiner anhaftenden Oxidschicht befreit wurde. Für binäre Präparate stellt Zn die am häufigsten zu beobachtende Nebenphase dar, was vor allem für aufgeschmolzene Proben gilt, in denen fast immer ein geringer Teil des eingesetzten Zn durch Destillation der Reaktionszone entzogen wird. In deutlich geringerem Ausmaß wird ZnO als Verunreinigung festgestellt und nur in den seltensten Fällen werden Ir oder IrO₂ als Nebenphasen beobachtet. IrO₂ bildet sich hierbei erst bei hinreichend hohen Temperaturen und ließ sich nur in den Fällen feststellen, in denen es während der Umsetzung zu einer Zerstörung der Quarzglasampulle kam, so daß sich bereits gebildete Legierungen unter völligem Verlust des Zn zersetzten und intermediär Ir zurückließen, welches sich anschließend zum IrO₂ umsetzen konnte. Beispiele für den pulverdiffraktometrischen Nachweis der erwähnten Nebenphasen gibt Abb. 46. Während fehlgeschlagener Umsetzungen entstanden außerdem Kristalle der Elementoxide ZnO (Abb. 47) und IrO₂ (Abb. 48).

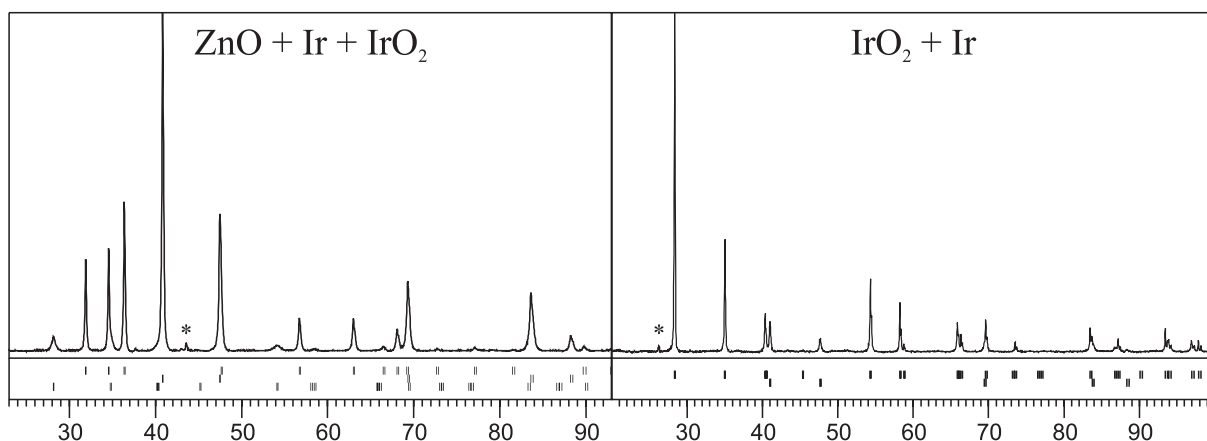


Abb. 46: Pulverdiffraktometrischer Nachweis der Nebenphasen ZnO, Ir und IrO₂. Aufgetragen sind jeweils die relativen Intensitäten I_{rel} gegen den Beugungswinkel $2\theta/^\circ$. Die berechneten *Bragg*-Orte der koexistierenden Phasen sind, in der Reihenfolge ihrer Nennung im Titel, durch von oben nach unten verlaufende Reihen vertikaler Striche gekennzeichnet. Zusätzliche, nicht zu einer der Phasen zuordnungsbare Fremdreflexe sind durch * markiert.

10.3 Nebenphasen aus der Reaktion mit der Wandung des Reaktionsgefäßes: Mg₂Si

Neben der Anwesenheit von Sauerstoff – entweder bereits als Verunreinigung in den eingesetzten Edukten, oder erst nach undicht werdendem Reaktionsgefäß – stellt die Reaktion der Edukte

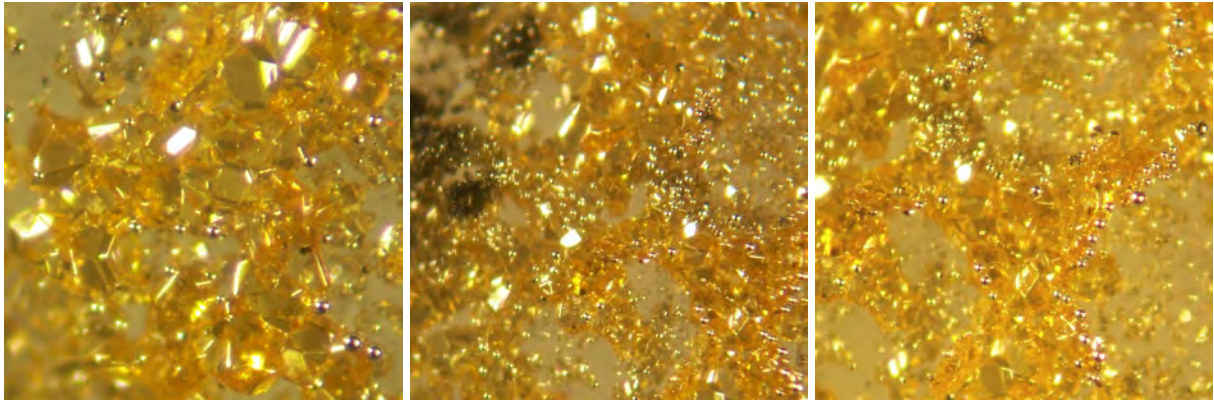


Abb. 47: Lichtmikroskopische Aufnahmen von ZnO-Kristallen auf der Wandung einer Quarzglasampulle. Neben gut ausgebildeten transparenten ZnO-Kristallen (links) beobachtet man dunkelgraue pulverförmige Anhaftungen (mitte links), bei denen es sich um Reste Ir-reicher IrZn_x -Legierungen, eventuell im Gemenge mit Ir und IrO_2 , handeln dürfte. Außerdem finden sich vereinzelt und zu Ketten aufgereichte Zn-Kugeln (rechts). Als ungefährer Längenmaßstab kann die Größe der Zn-Kugeln herangezogen werden, deren Durchmesser im Bereich einiger hundert Mikrometer liegt. Der Ursprung der bernsteingelben Farbe der ZnO-Kristalle konnte nicht endgültig aufgeklärt werden. Als Ursache wird eine geringfügige Dotierung des ZnO durch Ir in Betracht gezogen, oder wahrscheinlicher die Existenz von Fehlstellen in der Sauerstoffteilstruktur des ZnO.

mit der Wandung des Containers eine weitere bedeutende Ursache für die Bildung von Nebenprodukten dar. So begründet sich das Vorkommen des Mg_2Si auf dessen Bildung infolge einer Reaktion des elementaren Mg mit dem Silicium der Ampullenwandung einer unzureichend graphitierten Quarzglasampulle, wobei die Triebkraft in der zugleich ablaufenden Bildung von MgO liegt. Auch mit Stahl-, Mo- oder Ta-Tiegeln kommt es bei Anwesenheit von Mg im Ausgangsgemenge und höheren Temperaturen zur Bildung von Nebenphasen, die jedoch, wenn eine solche Reaktion festgestellt werden konnte, in der Regel nicht weiter analysiert wurden. Eine Reaktion mit Mo- und Ta-Tiegeln erfolgt auch für die binären Legierungen, sofern versucht wird diese darin bei Temperaturen oberhalb von etwa $1300\text{ }^\circ\text{C}$ aufzuschmelzen. Die Reaktivität dieser Tiegelmaterialien gegenüber Ir oder Zn erklärt sich chemisch daraus, daß jede Verbindungsbildung elektronenarmer „früher“ Übergangsmetalle (Ta, Mo, W) mit elektronenreichen „späten“ Übergangsmetallen (Ir, Zn) thermodynamisch begünstigt ist und sich durch deutlich negative Standardbildungsenthalpien auszeichnet.

Neben dem binären Silicid Mg_2Si existieren auch mehrere ternäre Silicide des Magnesiums unter Beteiligung von Iridium als dritter Komponente ([357] und darin zitierte Literatur), die als Produkte einer Reaktion der Ir–Mg–Zn-Elementgemische mit der Wandung einer Quarzglasampulle in Frage kommen. Phasen dieser Art sind zwar in keinem Fall direkt nachgewiesen worden, allerdings konnte aufgrund der geringen Substanzmenge für eine komplexe Mischung von Nebenprodukten auch nicht alle darin vorliegenden Phasen zweifelsfrei bestimmt werden.

Magnesium reagiert bei den in dieser Arbeit üblicherweise verwendeten Reaktionstemperaturen von einigen Hundert bis etwa 1300 Grad Celsius stark mit den sonst zur Präparation binärer Ir–Zn-Legierungen eingesetzten Quarzglasampullen bis hin zu deren vollständiger Zerstörung noch während der Reaktion. Da dieses Verhalten bekannt war, mussten für die Herstellung ternärer Legierungen andere Containermaterialien gefunden werden. Aus der Literatur zu binären Ir–Mg-Legierungen war ebenfalls bekannt, daß für deren Synthese erfolgreich Tiegel aus Glaskohlenstoff verwendet werden konnten (siehe z. B. [358,359]). Es erschien daher möglich durch Versiegelung

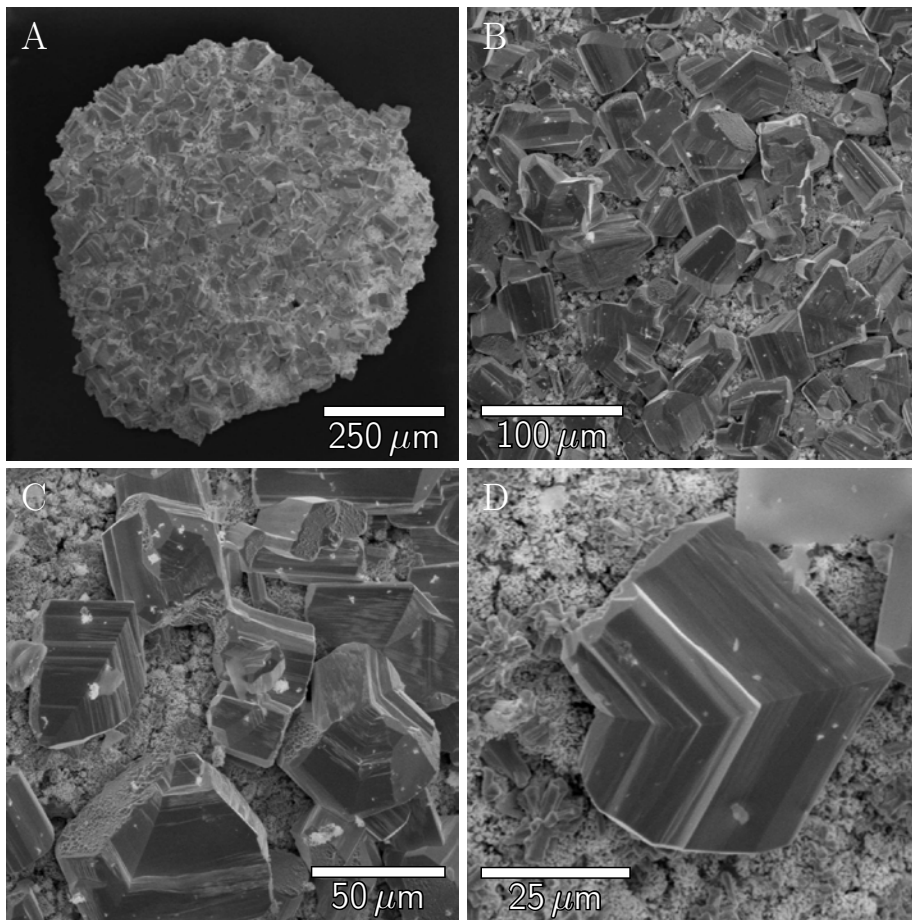


Abb. 48: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von IrO_2 -Kristallen auf einer Matrix aus Ir und ZnO (wh84): A Nach dem, während der Umsetzung erfolgten, Bruch des Reaktionsgefäßes erhaltener Bodenkörper; B bis D Ausschnittsvergrößerungen aus A, die einzelne und aggregierte Kristalle des IrO_2 auf einem aus Ir und ZnO bestehenden Untergrund zeigen. An den IrO_2 -Kristallen vorgenommene EDX-Analysen ergaben mit einem mittleren stoffmengenbezogenen Ir-Gehalt von $\chi_{\text{Ir}} = (27,72 \pm 5,69)\%$ eine Unterbesetzung der Ir-Lage, entsprechend der Formel $\text{Ir}_{0,8(1)}\text{O}_{2,0(1)}$ ($\approx \text{IrO}_2$).

der Oberfläche einer Quarzglasampulle mit pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff (Graphitierung bzw. allgemeiner Carbonisierung der Quarzglasampulle) ein inertes Reaktionsgefäß für Umsetzungen Mg-haltiger Elementgemenge zu erzeugen.

Im Zusammenhang mit der in Abb. 49 abgebildeten, auf zufälligem Wege erhaltenen Heterostruktur aus mikrometerdicken $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}_5\text{Si}$ -Schichten sei auf die gezielte Erzeugung von $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ -Dünnschichtsystemen im Nanometerbereich hingewiesen.^[360]

Die in Abb. 50 aufgezeigte Musterbildung bei der Reaktion des Mg mit der Wandung der graphitierten Quarzglasampulle wurde mittels Mikrosondenanalyse (EDX) eingehender untersucht. Neben der Analyse der in Abb. 49 gezeigten Heterostruktur aus alternierenden Mg-reichen und Mg-ärmeren Schichten erscheint vor allem der Übergangsbereich zwischen dem schichtartig strukturierten Bereich und der Ampullenwandung interessant, wie ihn Abb. 50 F zeigt. Erwartungsgemäß ist in unmittelbarer Nachbarschaft zur Ampullenwandung der Si-Gehalt der aufgelagerten Substanz am höchsten, dem entspricht in diesem Bereich die Zusammensetzung „ MgSi_2 “. Unterhalb der Heterostruktur bestimmt man dagegen die Zusammensetzung Mg_2Si , was der Zusammensetzung der mit dieser Basisschicht in Verbindung stehenden, von ihr gleichmäßig „abgelös-

ten“ und separierten Schichten der Heterostruktur entspricht (zwischen beiden Schichten befindet sich eine dünne Schicht der Zusammensetzung „MgSi“). Dieses in Abb. 50 E und F besonders gut zu erkennendes Aufbauprinzip der Heterostruktur kann möglicherweise sogar darüber Aufschluß geben, auf welche Weise der Prozeß der Schichtbildung erfolgt ist.

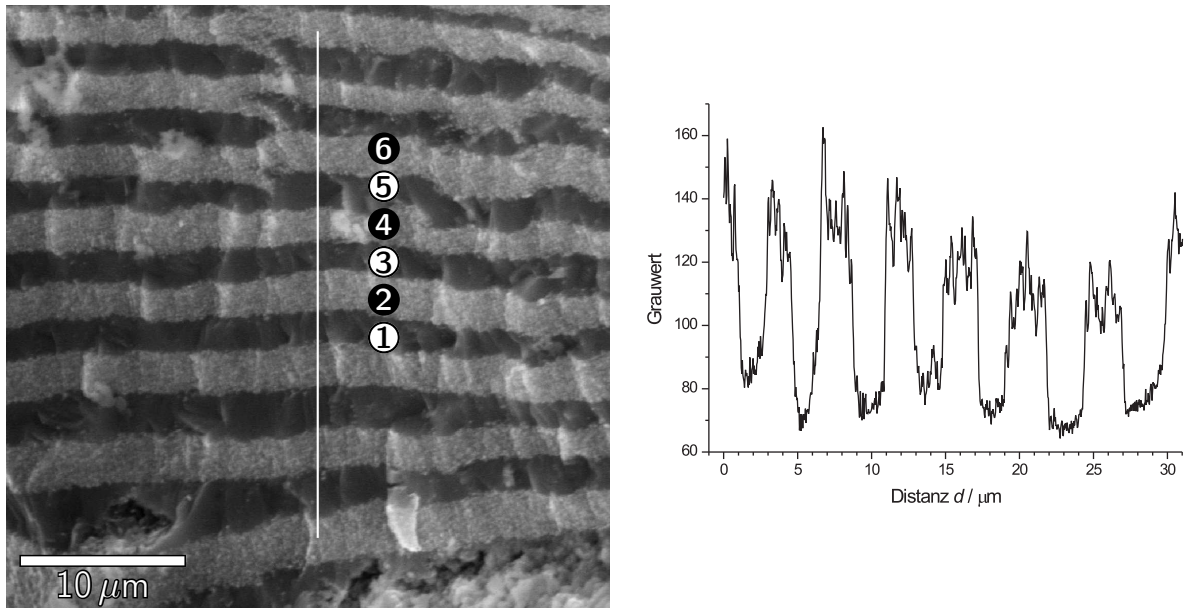


Abb. 49: Zur Reaktion des Mg mit der Wandung einer graphitierten Quarzglasampulle. Abgebildet sind eine rasterelektronenmikroskopische Abbildung der alternierenden Folge heller und dunkler Kontrastbereiche (links), sowie das entlang der vertikalen Linie über eine Distanz d von $30 \mu\text{m}$ gemessene Grauwertprofil (rechts). Die mit Nummern gekennzeichneten Stellen markieren Meßpunkte der EDX-Analyse. Danach entspricht die Zusammensetzung der Bereiche dunklen Kontrastes der Formel $\text{Mg}_{2,00(8)}\text{Si}_{0,86(8)}$ ($\approx \text{Mg}_2\text{Si}$), wohingegen die Bereiche hellen Kontrastes Mg-reicher sind mit einer ungefähren Zusammensetzung, die der Formel „Mg₅Si“ entspricht.

Tab. 18: Ergebnisse der EDX-Analyse der in Abb. 49 bezeichneten Orte.

Meßpunkt	Kontrast (vgl. Abb. 49)	$\chi_M/\%$	
		Mg	Si
①	dunkel	66,12	33,88
②	hell	83,94	16,06
③	dunkel	73,88	26,12
④	hell	87,27	12,73
⑤	dunkel	69,69	30,31
⑥	hell	79,51	20,49
$\bar{\chi}_M$	dunkel	69,90	30,10
$\sigma(\bar{\chi}_M)$		3,88	3,88
$\bar{\chi}_M$	hell	83,57	16,43
$\sigma(\bar{\chi}_M)$		3,89	3,89

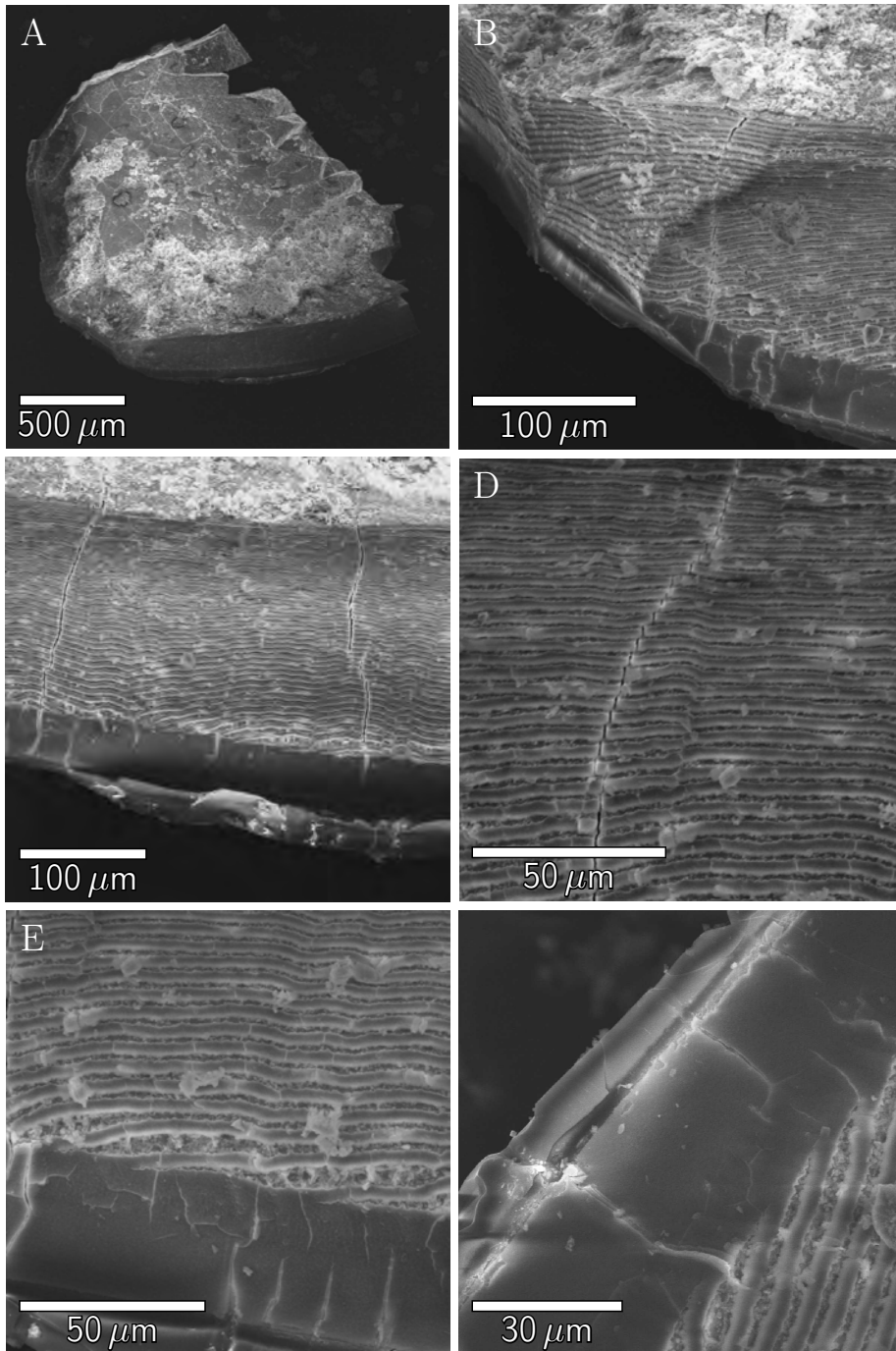


Abb. 50: Zur Reaktion des Mg mit der Wandung einer graphitierten Quarzglasampulle. A Bruchstück einer graphitierten Quarzglasampulle nach der Reaktion mit dem im Eduktgemenge vorgelegten Mg; B Ausschnittsvergrößerung des unteren linken Randes des in A gezeigten Bruchstücks: Eine deutliche Strukturierung des Wandbereichs ist bereits erkennbar; C und D Ausschnittsvergrößerungen mit zunehmendem Vergrößerungsfaktor: repräsentativer Querschnitt der Ampullenwand (C) und der alternierenden Schichten (D); E Übergangsbereich zwischen der „Ampullenwand“ und dem Bereich der alternierenden Schichten; F Außenbereich der Ampullenwand.

11 Zur weiteren Struktur dieser Arbeit

Bevor in den folgenden Kapiteln die experimentellen Ergebnisse einzelner intermetallischer Phasen vorgestellt werden, soll ein Überblick über die kristallographische bzw. strukturchemische Strukturierung des Phasenbestands gegeben werden (Abb. 51), dem der Aufbau der vorliegenden Arbeit folgt.

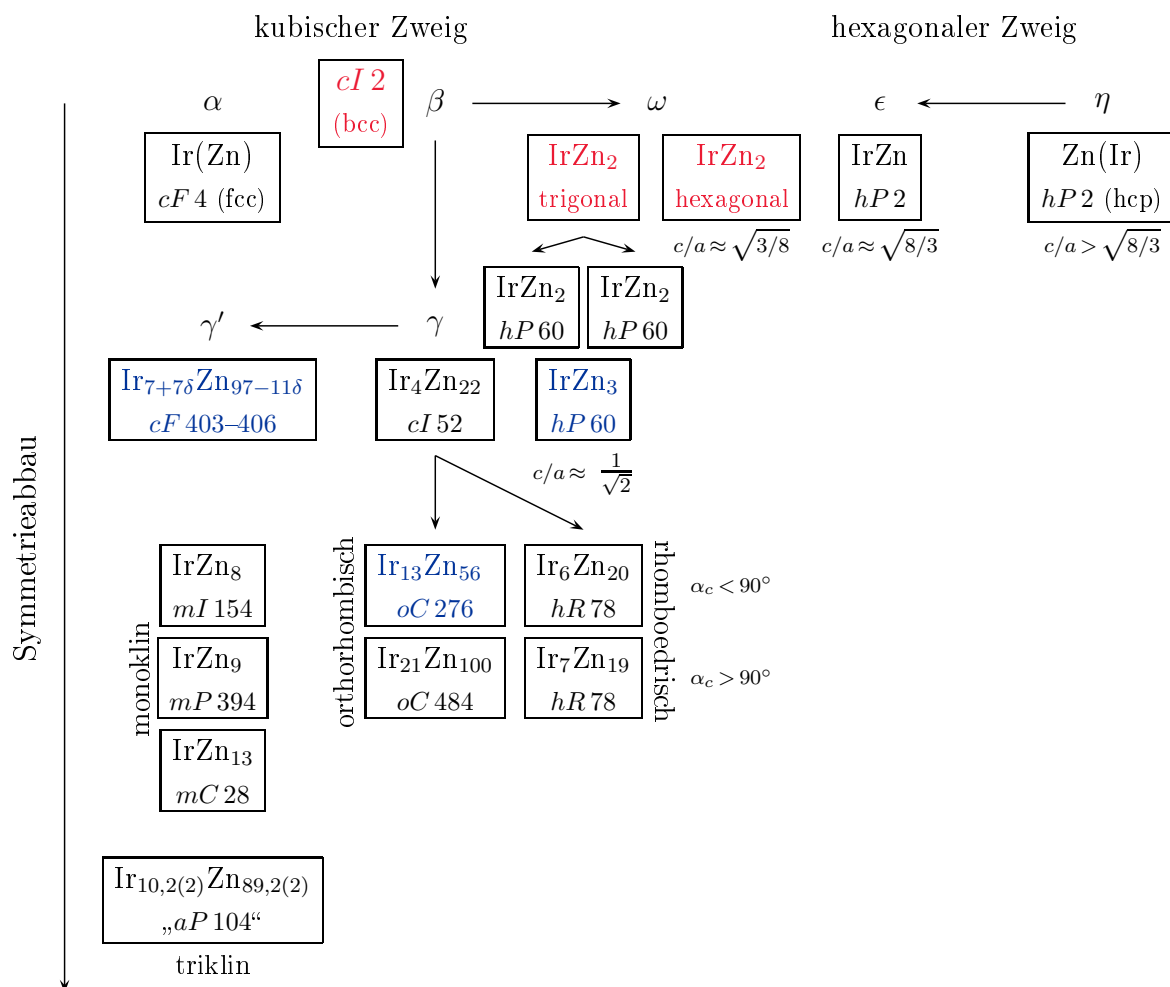


Abb. 51: Einordnung der im Ir-Zn-System vorgefundenen intermetallischen Phasen gemäß ihrer kristallographischen Eigenschaften und den gegenseitigen Verwandtschaftsbeziehungen, sowie den Beziehungen zu den klassischen Hume-Rothery Phasen. Jede Phase ist durch ihre Summenformel und ihr Pearson-Symbol repräsentiert. Hypothetische Phasen (Aristotypen) sind in rot hervorgehoben, binäre Phasen zu denen auch ternäre Substitutionsvarianten mit Mg nachgewiesen werden konnten, sind blau unterlegt. Zwischen einzelnen Phasen bestehende Gruppe-Untergruppe Beziehungen sind durch Pfeile gekennzeichnet. Weitere Erläuterungen im Text.

Die vorgenommene Einordnung der intermetallischen Phasen des Ir-Zn-Systems folgt hierbei nicht den thermodynamischen Phasenbeziehungen, wie sie dem Phasendiagramm des binären Ir-Zn-Systems zugrundeliegen (die Diskussion des Phasenbestandes auf Grundlage des Zustandsdiagramms erfolgt in Abschnitt 27), sondern orientiert sich an den kristallographischen Eigenschaften der vorgefundenen intermetallischen Phasen, mit dem Ziel, die untereinander bestehenden strukturellen Verwandtschaftsbeziehungen zu erhellen. Im Gegensatz zum Phasendiagramm erlaubt die getroffene Klassifizierung der Phasen nach der Ähnlichkeit ihrer Kristallstrukturen eine Verbindung zu der klassischen Beschreibung der Phasen nach Hume-Rothery herzustellen.

Die Strukturierung der Arbeit folgt dieser nach kristallographischen und strukturechemischen Gesichtspunkten getroffenen Einordnung, ist aber darüberhinaus auch dem Umfang der einzelnen Kapitel angepasst. Aus diesem Grund widmet sich ein separater Teil dieser Arbeit der Beschreibung der Kristallstruktur und Eigenschaften des IrZn_3 , während die Beschreibung der Phasen $\text{IrZn}_{8+\delta}$, $\text{sp-IrZn}_{8,8}$, IrZn_9 und IrZn_{13} jeweils auf der Gliederungsebene eines Unterabschnittes erfolgt. Um naheliegende Strukturverwandtschaften hervorzuheben, erfolgte die Diskussion einzelner Phasen, entsprechend ihrer kristallographischen Einordnung, zusammenfassend innerhalb eines Abschnittes: so geschehen für die rhomboedrisch verzerrten Varianten der γ -Messingphase und für die orthorhombischen pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen. Die vorgenommenen Einteilung gewährleistet die Beschränkung der Gliederung dieser Arbeit auf nicht mehr als vier Gliederungsebenen und dient dadurch hoffentlich – auch in der Form – dem leichteren Verständnis der Ergebnisse.

12 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$

Einleitung Bei der im γ -Messing Strukturtyp kristallisierenden Phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ handelt es sich um die erste in der Literatur beschriebene intermetallische Phase des Ir–Zn-Systems.^[9] Erläuterungen zur Strukturklärung des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ durch *Arnberg* und *Westman* sind Gegenstand einer historisch geprägten Zusammenfassung zur Kenntnis der Chemie der intermetallischen Phasen des Ir–Zn-System (Abschnitt 4). Im folgenden liegt der Schwerpunkt daher weniger auf der Schilderung der *Strukturaufklärung*, als vielmehr auf der Präsentation der verschiedenartigen Strukturbeschreibungen, die im Laufe der Zeit für diese Phase entwickelt worden sind. Diese Vorgehensweise dient dem Verständnis dieser Arbeit in zweierlei Weise:

- (i) Zum einen soll in einer allgemeinen Weise aufgezeigt werden, daß die *Strukturaufklärung* und die *Strukturbeschreibung* intermetallischer Phasen nur insoweit voneinander abhängig sind, als die letztere die erstere voraussetzt. Anders als bei typischen Molekulkristallen existiert bei intermetallischen Phasen nur in den seltensten Fällen, z. B. im Falle der bindungstheoretisch gut verstandenen *Zintl*-Phasen, ein kristallchemisch naheliegendes Schema zur Verknüpfung der Atome, nachdem deren Lage innerhalb der Elementarzelle einmal bestimmt wurde. Ebenso wenig also, wie *die* Kristallstruktur einer kristallinen Substanz existiert, weil allein die meßtechnischen Unzulänglichkeiten und die bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts aus entropischen Gründen notwendigerweise vorhandenen Kristalldefekte dies bereits ausschließen, ebensowenig gibt es *die* Strukturbeschreibung der Kristallstruktur einer intermetallischen Phase. Vielmehr existieren, der jeweils gewählten Betrachtungsweise entsprechende und in diesem Sinne *zweckmäßige* Strukturbeschreibungen.⁴² Die Struktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ eignet sich nach Auffassung des Autors in besonderer Weise, um das Gesagte zu verdeutlichen.
- (ii) Zum anderen erfüllt die Aufzählung der verschiedenen Strukturbeschreibungen des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ den konkreten Zweck, vor allem die Gemeinsamkeiten zu den anderen intermetallischen

⁴²Was eine Strukturbeschreibung dabei leisten soll, definiert *Andersson* so: „Um es ganz einfach auszudrücken: Eine Strukturbeschreibung sollte schön sein. [...] Wir erinnerten uns damals einer alten Definition von Schönheit als ‚etwas, das uns in der kürzesten Zeit die größte Anzahl von Ideen gibt‘ (*Hemsterhuis*)“.^[159]

Phasen des Ir–Zn-Systems aufzuzeigen. Tatsächlich lassen sich auf diese Weise tiefgründige Verwandtschaftsbeziehungen des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ zur Mehrzahl der in dieser Arbeit vorgestellten Phasen erkennen. In dem Maße wie eine Anbindung dieser Strukturen an die Struktur der γ -Messing Phase möglich ist, gelingt dann eine konzeptionell einheitliche Beschreibung dieser Phasen auf der Grundlage ihrer wechselseitigen Beziehungen.

Die Vorstellung eigener Ergebnisse ergänzt dieses Vorhaben: so erfolgt etwa die Reproduktion der Kristallstrukturbestimmung des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, erweitert um die Verfeinerung der anisotropen Auslenkungsparameter für alle Atome, sowie die *Rietveld*-Verfeinerung des erhaltenen Strukturmodells an Pulverdaten eigener Präparate.

12.1 Präparation und Charakterisierung des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$

Synthese, Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität Die Synthese des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ gelingt nach dem in der Literatur [9] vorgestellten Protokoll oder anhand der in Abschnitt 5 geschilderten Allgemeinen Arbeitsvorschrift. Untersuchungen zur Phasenbreite des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ wurden bereits durch *Arnberg* und *Westman* vorgenommen, deren Ergebnisse durch eigene Arbeiten im wesentlichen bestätigt werden können. Demnach sind Proben im Zusammensetzungsbereich von $15,3 < \chi_{\text{Ir}}/\% < 15,7$ einphasig.^[9] Thermoanalytischen Experimenten zufolge schmilzt $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ bei $1030(3)^\circ\text{C}$ kongruent (pb01). Zu den Nachbarphasen existieren dem derzeitigen Kenntnisstand zufolge Koexistenzgebiete zu $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ auf der Ir-reichen, sowie $\text{IrZn}_{8+\delta}$ und Ir-reichem $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ auf der Zn-reichen Seite des Zustandsgebietes.

Kristallmorphologie Kristalle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ sind ihrer Gestalt nach oft als eckengekappte Oktaeder (= kantengekappte Würfel) mit isometrischem Habitus zu beschreiben (Abb. 52). Die ausgebildeten Flächen entsprechen den Formen $\{111\}$ und $\{100\}$. Kristalle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ sind auf diese Weise gut von denen der kubischen Überstrukturvariante $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (eckengekappte Tetraeder; Kristallformen $\{111\}$ und $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$) zu unterscheiden (siehe hierzu die Diskussion zu den morphologischen Gesetzmäßigkeiten nach *Donnay* und *Harker* in Kapitel 13, Abb. 26).

Kristallstruktur $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ kristallisiert in der azentrischen kubischen Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (Nr. 217) mit einer Gitterkonstanten $a = 910,75(6)$ pm. Die Elementarzelle umfasst zwei Formeleinheiten, $Z = 2$, im Ganzen 52 Atome. Daraus leitet sich das *Pearson* Symbol zu $cI52$ ab. Die asymmetrische Einheit liegt innerhalb des Sektors $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$, $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$ und $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$, mit den zusätzlichen Auswahlbedingungen $y \leq x$ und $z \leq y$,^[361] und schließt vier Punktlagen ein.

Die Kenntnis der Kristallstrukturdaten erlaubte die Profilanpassung von Pulverdaten des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ nach der von *Reitveld* beschriebenen Methode. Die Parameter der *Rietveld*-Verfeinerung sind in Tab. 20 enthalten, jene der Einkristallstrukturanalyse in Tab. 21. Eine Abbildung der Profilanpassung findet sich als Abb. 141 im Abschnitt 15, als Gegenüberstellung zu den entsprechenden *Rietveld*-Verfeinerungen der rhomboedrisch verzerrten γ -Messingvarianten.

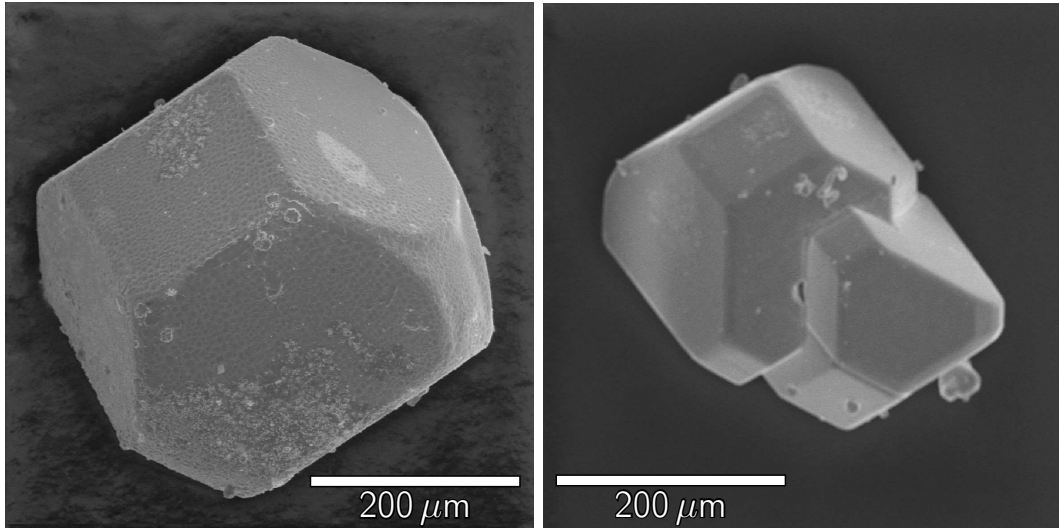


Abb. 52: Kristalle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ mit der Gestalt eines gekappten Oktaeders. Abgebildet sind ein Einkristall (links) und ein Durchdringungszwilling (rechts). Siehe auch Abb. 36 für ein innerhalb einer Legierungsmatrix eingeschlossenes Individuum, sowie Abb. 37 für daraus durch verdünnte Salzsäure herausgelöste Kristalle.

Tab. 19: Kristallstrukturdaten des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (aa05). Raumgruppe: $I\bar{4}3m$ (Nr. 217), $a = 910,86(3)$ pm (aus Pulverdaten; $a = 909,29(7)$ pm aus Vierkreisdiffraktometerdaten (CAD4; 25 Reflexe im Intervall $10,967 \leq 2\theta \leq 36,961$) desselben Kristalls). Anisotrope(äquivalente) Auslenkungsparameter U_{ij} (U_{eq}) in 10^4 pm^2 . Die maximale Abweichung in den fraktionellen Koordinaten, bezogen auf die in [9] angegebenen Daten, beträgt $|\Delta x| = 0,0021$ für die Atome Zn2. Die aufgeführte Koordinatenbeschreibung der Kristallstruktur entspricht der standardisierten Struktur in der konventionell gewählten asymmetrischen Einheit.

Atom	Lage	x	y	z	f	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Zn1	8c	0,1049(2)	x	x	1	100(4)	U_{11}	U_{11}	32(5)	U_{23}	U_{23}	100(4)
Ir	8c	0,32650(4)	x	x	1	47(2)	U_{11}	U_{11}	4(1)	U_{23}	U_{23}	47(2)
Zn2	12e	0,3553(2)	0	0	1	66(7)	94(4)	U_{22}	29(6)	0	U_{13}	84(4)
Zn3	24g	0,3070(1)	x	0,0435(1)	1	123(4)	U_{11}	60(5)	-37(3)	U_{23}	-10(4)	102(3)

Magnetische Eigenschaften $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ ist diamagnetisch mit einer molaren magnetischen Suszeptibilität von $\chi_{\text{mol}} = -0,615(2) \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Es folgt damit dem Trend der zinkreichen intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems. Eine vergleichende Diskussion der magnetischen Eigenschaften ausgewählter binärer Phasen erfolgt in Abschnitt 9.5.

Tab. 20: Kristallographische und technische Details der *Rietveld*-Verfeinerung des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$.

<i>Messbedingungen</i>	
Probe	aa05
Diffraktometer; Generator Einstellungen	X ³ Pert MPD; 40 kV, 40 mA
Divergenzblende/°	1,000
Empfangsblende/mm	0,100
Messbereich; Schrittweite (2θ)/°	10–100; 0,030
Messzeit pro Schritt/s	20
Messweise	kontinuierlich
Strahlung; Sekundärmonochromator	Cu-K α ; Graphit
<i>Globale Parameter</i>	
Anzahl Variable	19
Nullpunktverschiebung	0,009(2)
Typ der Profilmfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung	nach Korrektur verfeinert als Polynomfunktion sechsten Grades
<i>Strukturdaten</i>	
Raumgruppe (Nr.)	$I\bar{4}3m$ (217)
a /pm	910,86(3)
$V/10^6$ pm ³	755,698
Formeleinheit; Anzahl der Formeleinheiten Z	$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$; 2
Molmasse/g mol ⁻¹	4414,48
Röntgenographische Dichte ρ_X /g cm ⁻³	9,70
<i>Profilparameter</i>	
Untergrundparameter Nr. 1	212,7(6)
Untergrundparameter Nr. 2	-4,6(7)
Untergrundparameter Nr. 3	0,09(2)
Untergrundparameter Nr. 4	-0,00048(9)
Signalbreitenkoeffizient U	0
Signalbreitenkoeffizient V	0,028(3)
Signalbreitenkoeffizient W	0,008(1)
Signalformparameter (<i>peak shape</i>)	0,83(2)
Richtung der bevorzugten Orientierung, hkl	1 1 1
Parameter der bevorzugten Orientierung	0,548(6)
<i>Residualwerte</i>	
R_e /%	4,963
R_p /%	18,225
R_{wp} /%	25,424
R_B /%	14,924
GOF	26,246
d -Statistik	0,585

Tab. 21: Kristallographische und technische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Ir₄Zn₂₂.

Probe	aa05m
Chemische Formel	Ir ₂ Zn ₁₁
Kristallographische Formel	Ir ₄ Zn ₂₂
Formeleinheit	Ir ₄ Zn ₂₂
$x_{\text{Ir}}/\%$	15,4
Molmasse/g mol ⁻¹	4413,88
Kristallsystem, Raumgruppentyp, <i>Pearson</i> -Symbol	kubisch, $I\bar{4}3m$ (Nr. 217), <i>cI52</i>
Z	2
a/pm	910,86(3)
$V/10^6 \text{ pm}^3$	755,71(4)
Röntgenographische Dichte $\rho_x/\text{g cm}^{-3}$	9,699
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	69,159
Kristallfarbe, -glanz	silberfarben, metallisch
Kristallform, -habitus	polyedrisch
Kristallabmessungen/mm ³	0,10 × 0,14 × 0,18
Diffraktometer	IPDS (Stoe & Cie.)
Strahlung	Mo- $K\alpha$
Monochromator	Graphit
T/K	293(3)
Abstand Kristall-IP/mm	40
$\phi_{\text{min}} - \phi_{\text{max}}/^\circ$	0-360
$\Delta\phi/^\circ$	2
Belichtungszeit/min	14
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}/^\circ$	6,32-65,83
Miller Index Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl gemessener Reflexe	8030
$\langle I/\sigma(I) \rangle$ (alle Daten)	17,44
Vollständigkeit des Datensatzes	99,4
Datenreduktion	IPDS-Software, X-RED, X-SHAPE
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallflächenindizierung
min/max Transmission	0,0274 / 0,1353
Anzahl unabhängiger Reflexe nach Mittelung	291
R_{int}	0,0859
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix (SHELXL-97)
Anzahl verwendeter Reflexe	291
davon beobachtet ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	281
Anzahl Parameter	19
$R_1(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0211
$R_1(F)$ (alle Daten)	0,0236
Gewichtungsfaktor	0,0286 / 19,61
$wR_2(F^2)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0566
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0,0570
Goodness of Fit (F^2)	1,157
Absolute Struktur Parameter x	0,58(2)
Extinktionskoeffizient	0,00049(9)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}/\Delta\rho_{\text{max.}}$ ($10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$)	-1,441 / 1,231

12.2 Zur Vielfalt der Strukturbeschreibungen am Beispiel des γ -Ir₄Zn₂₂

Einleitung Ausgangspunkt jedweder Strukturbeschreibung ist trivialerweise die experimentell bestimmte Struktur der interessierenden Substanz. Zur Strukturaufklärung stehen dem Chemiker mittlerweile eine Vielzahl an Methoden zur Verfügung, wobei Beugungsmethoden (Röntgen-, Neutronen-, Elektronenbeugung), speziell die auf Einkristalle angewendeten (Einkristallstrukturanalyse), bei der Strukturaufklärung fester Stoffe einen besonderen Stellenwert besitzen. Die Kenntnis der dreidimensionalen Struktur eines Stoffes hat sich als fundamental für das Verständnis seiner physikalischen Eigenschaften und der darin begründeten chemischen Reaktivität erwiesen.⁴³ Die Einkristallstrukturanalyse wird hierbei allgemein als besonders aufschlußreich angesehen, da sie in der Regel nach nur *einem* erfolgreich durchgeführten Experiment ein *vollständiges* Bild der Kristallstruktur mit allen geometrischen Parametern liefert.⁴⁴

Grundlagen jeder Strukturbeschreibung Das Auffinden einer Struktur*beschreibung* für eine strukturell komplexe intermetallische Phase stellt ein nicht minder schwieriges Unterfangen und keine geringere intellektuelle Herausforderung dar, als ihre vorangegangene Struktur*aufklärung*. Die Herausforderung ist insofern sogar noch größer, als unterschiedliche Methoden der Strukturaufklärung im Prinzip immer zu ein und derselben Koordinatenbeschreibung führen müssen, während ein und dieselbe Koordinatenbeschreibung Ausgangspunkt für unterschiedliche Arten der Strukturbeschreibung sein kann. Dies soll im folgenden anhand der Kristallstruktur des Ir₄Zn₂₂ erläutert werden, wobei zunächst zu klären ist, was im Kontext dieser Arbeit unter einer Struktur*beschreibung* im allgemeinen und einer *günstigen Strukturbeschreibung* im speziellen zu verstehen ist.

Die allgemein anwendbare Beschreibung einer Kristallstruktur ist die parametrische Darstellung der Atomlagen durch Atomkoordinaten x, y, z innerhalb einer kristallographischen Elementarzelle mit experimentell bestimmter Metrik und Symmetrie. Allen weiteren Strukturbeschreibungen ist gemein, daß sie sich in einer Eins-zu-Eins-Korrespondenz von dieser Koordinatenbeschreibung der Kristallstruktur ableiten. Sie tun dies in einer solchen Weise, daß die zugrundeliegende geometrische Anordnung aller Atome erhalten bleibt, wohingegen ein Teil der zwischen den Atomen bestehenden Verknüpfungsrelationen (geometrische Nachbarschaftsbeziehungen, nicht notwendigerweise im Sinne von Atombindungen – Motive der Koordination, Funktionalität, der gegenseitigen Zuordnung und Verknüpfung, sowie der räumlichen Anordnung nach Hoppe^[362]) in ihrer Bedeutung für die jeweilige Strukturbeschreibung vernachlässigt wird, während ein anderer, zu erstem komplementärer Teil eine besondere Betonung erfährt (selektive Darstellung). Die Entscheidung darüber, welcher Teil der Kristallstruktur relativ zu einem anderen hervorgehoben

⁴³Auch wenn die Erfahrung – etwa in der Metallurgie – zeigt, daß dies keine notwendige Bedingung für eine erfolgreiche technologische Anwendung ist.

⁴⁴Die Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR) ist gleichermaßen zur Bestimmung strukturellogometrischer Größen geeignet, allerdings erfordert dies in der Regel die Kombination mehrerer Einzelexperimente, die zum Teil noch eine Isotopenanreicherung der Proben voraussetzen. Auch die erforderlichen Substanzmengen sind aufgrund der niedrigen Empfindlichkeit der Methode vergleichsweise groß, wohingegen die nahezu einzige Voraussetzung für ein Röntgenbeugungsexperiment ein Einkristall der in Frage stehenden Substanz von der Größe eines Staubkorns ist. Hinter dieser Feststellung verbirgt sich allerdings oft das entscheidende Problem des Strukturchemikers.

wird, richtet sich nach zuvor festgelegten Auswahlkriterien, deren Bestimmung zweckgerichtet erfolgt. Die unterschiedliche Gewichtung geometrischer Motive erfolgt hierbei immer in der Weise, daß eine vollständige, alle Atome umfassende Darstellung der Kristallstruktur erhalten wird. Die Güte einer Strukturbeschreibung beurteilt sich dann nach dem Grad ihrer Zweckmäßigkeit.

12.2.1 Koordinatenbeschreibung und geometrisch-topologische Analyse der γ -Messing Struktur

Einleitung Die erste beschriebene intermetallische Phase des Ir–Zn Systems, $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, kristallisiert in der Struktur des γ -Messings Cu_5Zn_8 (vgl. Abschnitt 4.3). Von den klassischen Hume-Rothery Phasen erweist sich der γ -Messing Strukturtyp als der strukturell komplexeste, so daß im Laborjargon und in Anlehnung an die Bezeichnung der einfachen Kugelpackungen auch von einer „kubisch komplizierten“ Packung gesprochen wird. Die strukturchemische Diskussion schließt hierbei neben den Phasen mit prototypischer γ -Messing Struktur ($cP\ 52$, $cI\ 52$)^[363–365] oft auch deren Verzerrungs- ($hR\ 78$)^[366] und Überstrukturvarianten ($cF416\pm x$)^[367] mit ein.

Koordinatenbeschreibung Die abstrakte Koordinatenbeschreibung des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ gibt Tab. 19 (reproduzierte Kristallstrukturdaten aus dieser Arbeit (aa05), für die von *Arnberg* und *Westman* zuerst veröffentlichten Daten siehe Tab. 7). Danach enthält eine Elementarzelle in der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ 52 Atome (*Pearson*-Symbol $cI\ 52$) auf vier kristallographisch ausgezeichneten, symmetrisch unabhängigen Lagen mit den *Wyckoff*-Bezeichnungen $8c$, $8c$, $12e$ und $24g$. Die Symmetrie der vorgefundenen Atomanordnung wird durch die kubische Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (Nr. 217) beschrieben. Die wesentlichen kristallographischen Informationen über Symmetrie und besetzte Punktlagen lassen sich in der *Wyckoff*-Sequenz 217 , g_{ec}^2 zusammenfassen.

Zusammengenommen bestimmen Raumgruppentyp (Symmetrie), Gitterparameter (Metrik) und Atomkoordinaten (Punktlagenbesetzung) eindeutig die Kristallstruktur einer Substanz. Diese Form der Strukturbeschreibung, d. h. auf Grundlage der in Tabelle Tab. 7 bzw. Tab. 19 zusammengefassten Daten, ist ihrer Art nach umfassend und numerisch exakt, kann aber auch in gewissem Maß als trivial und aufgrund ihres hohen Abstraktionsgrades als strukturchemisch am wenigsten aussagekräftig angesehen werden.

Diese „Parameterdarstellung“ der Kristallstruktur bildet den Ausgangspunkt aller weiteren Arten der Strukturbeschreibung, die im folgenden erläutert werden. Den Abbildungen liegen jeweils die in Tab. 19 aufgeführten Strukturdaten zugrunde (Probe aa05). Sofern anisotrope Auslenkungsparameter in Form von Schwingungsellipsoiden abgebildet werden, sind diese für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gezeichnet.

Geometrisch-topologische Analyse Eine einfache, alternative und nicht auf $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ beschränkte Art der Strukturbeschreibung verwendet *interne Koordinaten*, statt der fraktionellen, d. h. durch jeweils zwei Atome definierte interatomare Abstände d , durch jeweils drei Atome definierte Winkel ϕ und durch jeweils vier Atome definierte Torsionswinkel δ . Vor allem die interatomaren Abstände, seltener auch die Winkel und Torsionswinkel, werden dazu gebraucht, um strukturchemisch

relevante Informationen abzuleiten.⁴⁵ Die interatomaren Abstände d lassen sich übersichtlich in Form einer Abstandsmatrix darstellen (Tab. 22), in der für jedes Atom die Abstände zu seinen unmittelbar benachbarten Atomen eingetragen sind (erste Koordinationssphäre).

Tab. 22: Matrix der interatomaren Abstände $d_{M-M'}$ des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (in pm, Standardabweichung in Klammern). Angegeben sind die interatomaren Abstände innerhalb eines Koordinationspolyeders, sowie der erste Abstand jenseits der Lücke im Abstandsspektrum, $d_{\max+1}$.

Atom M	CN	$d_{M-\text{Zn1}}/\text{pm}$	$d_{M-\text{Ir}}/\text{pm}$	$d_{M-\text{Zn2}}/\text{pm}$	$d_{M-\text{Zn3}}/\text{pm}$	$d_{\max+1}/\text{pm}$
Zn1	12	$3 \times 270,3(2)$	$3 \times 268,5(1)$	$3 \times 265,1(1)$	$3 \times 266,3(2)$	$1 \times 349,6(1)$ (Ir)
Ir	12	$3 \times 268,5(1)$	–	$3 \times 278,2(1)$	$3 \times 259,0(1)$ $3 \times 262,0(1)$	$1 \times 349,6(1)$ (Zn1)
Zn2	11	$2 \times 265,1(2)$	$2 \times 278,2(1)$	$1 \times 263,6(2)$	$2 \times 265,1(1)$ $4 \times 285,9(1)$	$2 \times 301,9(1)$ (Zn4)
Zn3	13	$1 \times 266,3(2)$	$1 \times 259,0(1)$ $1 \times 262,0(1)$	$1 \times 265,1(1)$ $2 \times 285,9(2)$ $1 \times 301,9(1)$	$4 \times 275,2(1)$ $2 \times 339,5(2)$	$2 \times 360,3(1)$ (Zn4)

Als koordinierend werden im konkreten Fall all jene Atome gezählt, deren Abstand zum Zentralatom kleiner ist, als ein kritischer Wert, welcher aus der größten Lücke im Abstandsspektrum (Abstandshistogramm) resultiert. Neben der strukture geometrischen Analyse (interatomare Abstände im Bereich von chemischen Bindungen, *bond length–bond strength* Konzepte) erlaubt eine auf das Vorkommen und die Anzahl wechselseitiger Nachbarschaftsbeziehungen reduzierte Matrix (Konnektivitätsmatrix) eine topologische Analyse der Struktur (Tab. 23).

Tab. 23: Topologische Analyse der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$. Angegeben sind die Häufigkeiten, in denen ein Atom durch sich selbst und die anderen Atome einer asymmetrischen Einheit koordiniert wird. Als Kriterium zur Definition der Koordinationssphäre dient die größte Lücke im Spektrum der interatomaren Abstände (vgl. Tab. 22). Die Anzahl der auf die Lücke folgenden Atome ist als $N(d_{\max+1})$ gekennzeichnet.

Atom	CN	$N(\text{Zn1})$	$N(\text{Ir})$	$N(\text{Zn2})$	$N(\text{Zn3})$	$N(d_{\max+1})$
Zn1	12	$3 \times$	$3 \times$	$3 \times$	$3 \times$	$1 \times$ Ir
Ir	12	$3 \times$	$0 \times$	$3 \times$	$6 \times$	$1 \times$ Zn1
Zn2	11	$2 \times$	$2 \times$	$1 \times$	$6 \times$	$2 \times$ Zn4
Zn3	13	$1 \times$	$2 \times$	$4 \times$	$6 \times$	$2 \times$ Zn4

Im Falle des γ -Messing Strukturtyps erkennt man vor allem, daß die Atome der Minoritätskomponente (hier Ir) in der Struktur voneinander separiert vorliegen, d. h. vollständig durch Atome der Majoritätskomponente (hier Zn) umgeben sind. Die Ir-Atome erfüllen damit das *Prinzip der maximalen Selbstvermeidung*. Dies ist hinsichtlich der Frage interessant, welche anderen Strukturen mit zunehmendem Ir-Gehalt realisiert werden und bei welchen kritischen Ir-Gehalten es

⁴⁵Dies geht soweit, daß in der Literatur häufig auf die Angabe der Atomkoordinaten zugunsten der Angabe ausgewählter Bindungslängen und -winkel verzichtet wird, obwohl sich letztere aus ersteren eindeutig berechnen lassen, während die Umkehrung in der Regel mehrdeutig, zumindest aber komplizierter ist.

zu einem Wechsel der *Dimensionalität* der Ir-Teilstruktur kommt (Perkolationseffekte; unter Umständen verbunden mit Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften – z. B. dem Magnetismus – der Phasen, vgl. hierzu Abschnitt 9.5). Unter der Dimensionalität einer Teilstruktur soll hierbei der Grad des gegenseitigen Zusammenhangs der Ir-Atome verstanden werden, wenn nur solche Abstände als verknüpfend gewertet werden, die deutlich unterhalb von $d \approx 400$ pm liegen („bindende“ Abstände). Im Falle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ sind die Ir-Atome nach diesem Kriterium als unzusammenhängend zu betrachten ($d_{\text{min}}^{\text{Ir}-\text{Ir}} = 448,5(4)$ pm), die Ir-Teilstruktur ist damit nulldimensional.

Koordinationspolyeder Als Ergebnis einer geometrisch-topologischen Analyse kann jedes symmetrisch unabhängige Atom zusammen mit seinen als koordinierend betrachteten Nachbaratomen in der Form eines Koordinationspolyeders anschaulich dargestellt werden. Als Kriterium, bis zu welcher Distanz ein benachbartes Atom noch als dem Koordinationspolyeder zugehörig betrachtet werden soll, eignet sich häufig das der größten Lücke im Abstandsspektrum (oder vergleichbare Konzepte).^[298] Für Strukturen, in denen keine solche Lücke identifiziert werden kann, besteht ein mathematisch definiertes Verfahren in der Berechnung der atomaren *Wirkungsbereiche* (*Dirichlet-Domänen*, *Voronoi-Polyeder*).^[297, 299, 300, 303] Jedes Nachbaratom, das eine Fläche des *Voronoi-Polyeders* induziert, wird dann als koordinierend gewertet. Im Falle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ erhält man vier unterschiedliche Koordinationspolyeder, entsprechend der vier symmetrisch unabhängigen Lagen innerhalb der Kristallstruktur (Abb. 53).

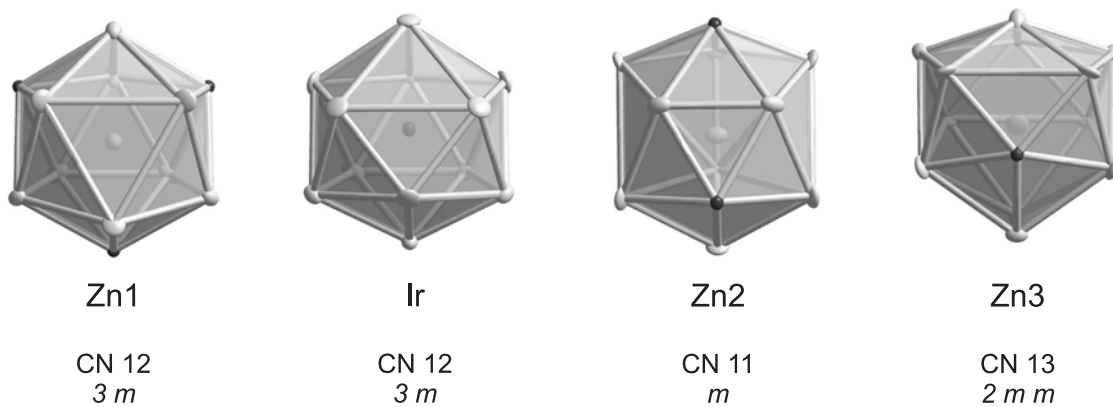


Abb. 53: Koordinationspolyeder um die vier kristallographisch unabhängigen Lagen in der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$. Angegeben sind die Lagenbezeichnungen, die Koordinationszahl (CN), sowie die Punktsymmetrie der Koordinationspolyeder (= Punktlagensymmetrie der Zentralatome).

Die Darstellung einer Kristallstruktur durch die Koordinationspolyeder ihrer symmetrisch unabhängigen Atome ist zwar in allen Fällen möglich, erweist sich aber auch in mehrfacher Hinsicht als nachteilig. So zeichnen sich gerade intermetallische Phasen durch eine Tendenz zu hohen Koordinationszahlen $\text{CN} \gg 10$ aus und die Koordinationspolyeder durchdringen sich gegenseitig stark. Zudem ist das Konzept der Koordinationszahl selbst nicht immer eindeutig definierbar oder widerspricht bei eindeutiger Definition der chemischen Intuition.^[296, 297, 304] Dies führt in der Summe dazu, daß die Darstellung der Koordinationspolyeder einer strukturell komplexen intermetallischen Phase selten zu einem besseren Verständnis der Struktur führt, ja die Strukturbeschreibung eher noch kompliziert.

Eine Ausnahme hiervon besteht dann, wenn die Analyse sich auf das Vorkommen und das Verknüpfungsmuster solcher Koordinationspolyeder beschränkt, die in irgendeiner Form als „reguläre“ Baueinheiten aufgefasst werden können. Die Strukturen einer Vielzahl intermetallischer Phasen, speziell solcher mit einem hohen Grad an struktureller Komplexität, können auf diese Weise als Netzwerke beschrieben werden, in denen nahezu reguläre Ikosaeder, verknüpfte und kondensierte Ikosaeder oder Ikosaederfragmente die fundamentalen Baueinheiten bilden.

Eine Analyse der γ -Messing Struktur Cu_5Zn_8 unter Hervorhebung der strukturdefinierenden Wirkungsbereiche^[368] bzw. dreidimensional verknüpften Netzwerke (in der Darstellung als Gitterkomplexe)^[369] geben *Hellner* und *Koch*.

12.2.2 Klassische Strukturbeschreibungen der γ -Messing Struktur

Die erste Beschreibung einer Struktur des γ -Messing-Typs erfolgte 1926 durch *Bradley* und *Thewlis* an der prototypischen Phase Cu_5Zn_8 .^[370] Vorausgegangen waren Untersuchungen von *Westgren* und *Phragmen*, welche ein Jahr zuvor bereits die kubische Symmetrie, Gitterabmessungen von etwa 9 \AA und über Dichte und chemische Zusammensetzung die Zahl von 52 Atomen pro Elementarzelle richtig erkannten, jedoch noch kein konsistentes Strukturmodell zu entwickeln in der Lage waren.^[371] Aufgrund der röntgenographischen Befunde folgerten *Bradley* und *Thewlis* eine Verwandtschaft der Phase zu der des kubisch innenzentriert kristallisierenden β -CuZn, die sich zunächst in der metrischen Beziehung

$$a_\gamma = 3a_\beta \quad (12.2.1)$$

der Gitterparameter ausdrückt. Demnach kann die Struktur aller γ -Messing Phasen als Überstrukturvariante einer kubisch innenzentrierten Atomanordnung beschrieben werden, mit einer in allen drei Raumrichtungen um den Faktor drei, d. h. $(3a_\beta \times 3a_\beta \times 3a_\beta)$ -fach vergrößerten Elementarzelle. Die Elementarzelle des γ -Messings ($cI 52$) ergibt sich so als Summe von 27 würfelförmig aufeinandergestapelten Elementarzellen des β -Messings ($cI 2$). Die Differenz von zwei Atomen pro Elementarzelle ($27 \times 2 = 54$) wird formal im Sinne einer geordneten Defektbildung interpretiert, die an den Eckpunkten und im Zentrum der kubischen Elementarzelle stattfindet (Abb. 54 A und B). In diesem Bild erfolgt anschließend um die formalen Defektstellen herum eine Relaxation der Atomlagen hin zur beobachteten γ -Messing Struktur (Abb. 54 C und D).

In Fortführung ihrer Studien entwickelten *Bradley* et al. eine erweiterte Strukturbeschreibung des γ -Messings, dabei weniger die Beziehung zum β -Messing hervorhebend und ausgehend von der formalen Defektstelle und der damit verbundenen strukturellen Relaxation.^[372, 373] Um die formale Defektstelle herum, welche die höchstsymmetrische spezielle Lage $2a$ der Raumgruppe repräsentiert, lassen sich symmetrieäquivalente Atome zu polyedrischen Schalen zusammenfassen. Auf diese Weise erhält man eine aus 26 Atomen zusammengesetzte Baueinheit, den γ -Messing Cluster.⁴⁶

Im einzelnen findet man um die formale Defektstelle im Zentrum (Lagensymbol: CC) aufeinanderfolgend zwei Schalen in Gestalt eines regulären Tetraeders (innere/äußere Tetraederlagen:

⁴⁶Der Begriff des Clusters ist in diesem Falle im ursprünglichen Wortsinne als Anhäufung oder Aggregation von Atomen zu verstehen, ohne daß hiermit Aussagen über die Art oder Lokalisation der chemischen Bindungen in einer solchen Anordnung getroffen würden.

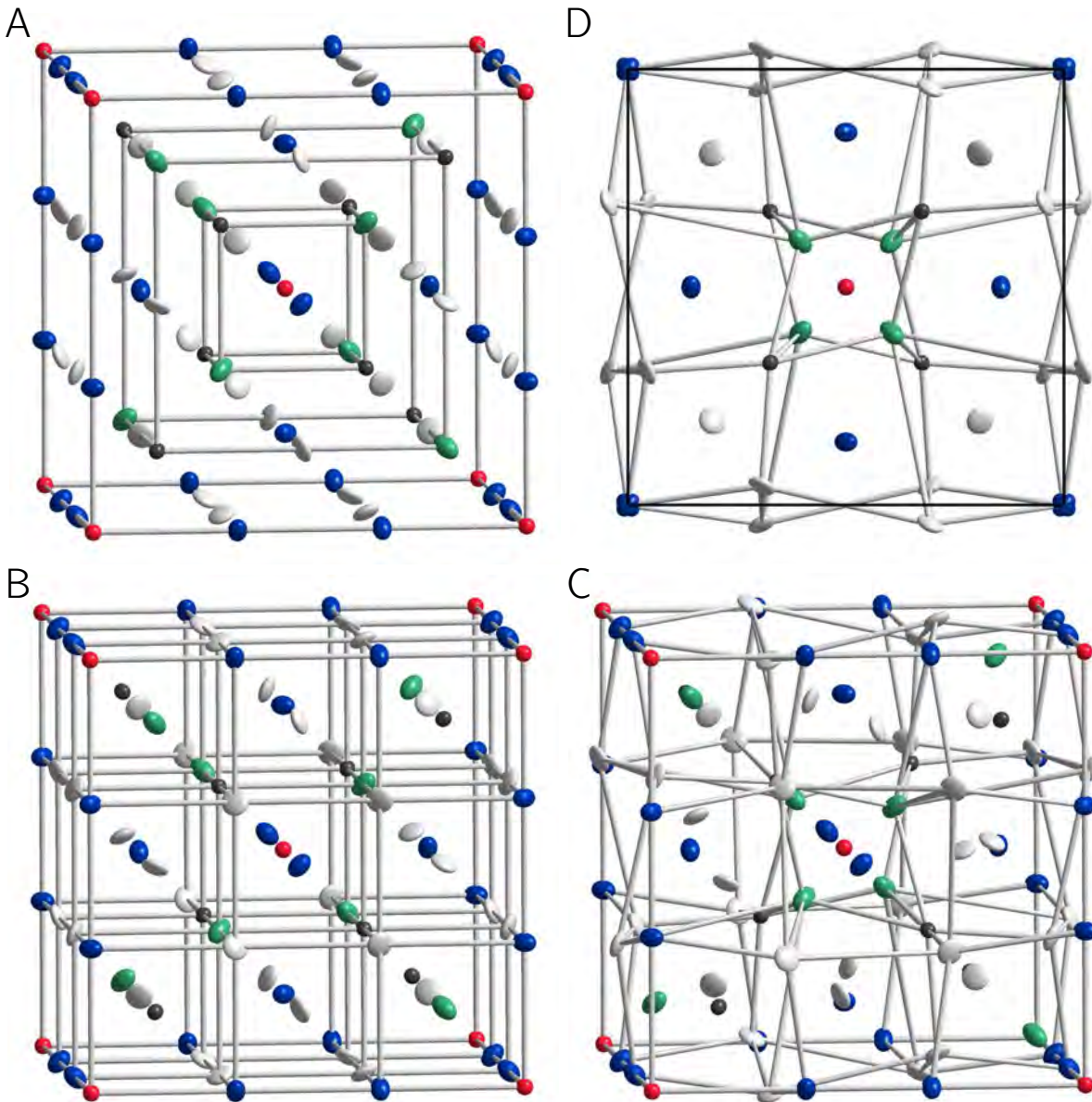


Abb. 54: Beschreibung der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ als Überstrukturvariante einer kubisch innenzentrierten Packung von Atomen. A Hierarchische Konfiguration dreier Würfel, deren Volumina im Verhältnis 1 : 8 : 27 stehen (nach *Bradley* und *Thewlis* [370]); B Anordnung von 27 würfelförmigen Elementarzellen einer kubisch innenzentrierten Atomanordnung zu einem Würfel der dreifachen Kantenlänge – der Elementarzelle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$; C In der Struktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ vorgefundenes Verzerrungsmuster infolge der formalen Defektbildung auf den rot markierten Lagen (Wyckoff-Symbol $2a$); D Zentraler Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ zur besseren Darstellung der direkt zur Defektstelle ausgebildeten Verzerrung in der Form eines Tetraedersterns. Die Farbcodierung entspricht in allen Bildern der Kennzeichnung der Punktlagen in der Elementarzelle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (vgl. hierzu Tab. 19): *Wyckoff*-Position $2a$ (rot) = Leerstelle \square , $8c$ (grün) = $\text{Zn}1$, $8c$ (dunkelgrau) = Ir , $12e$ (blau) = $\text{Zn}2$, $24g$ (hellgrau) = $\text{Zn}3$. A bis C Aufsicht auf $(9\bar{1}1)$, D Aufsicht auf (100) .

IT/OT), gefolgt von einer oktaedrischen (OH) und einer kuboktaedrischen (CO) Schale. In symbolischer Notation:



Das Oktaeder ist hierin ebenfalls regulär, das Kuboktaeder ist infolge der strukturellen Relaxation derart verzerrt, daß seine Seitenflächen nicht mehr quadratisch, sondern rechteckig sind

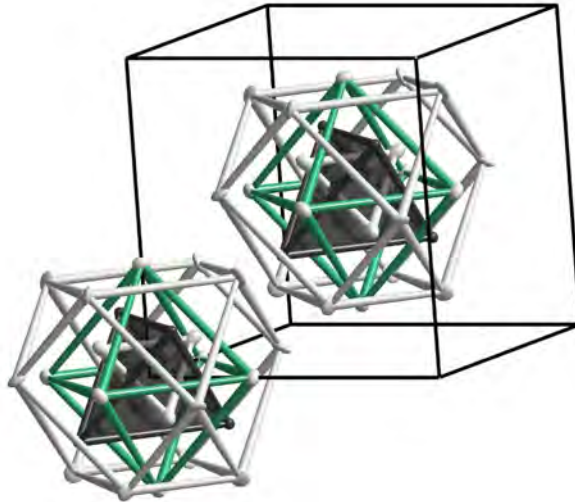


Abb. 55: Beschreibung der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ als kubisch innenzentrierte Packung einer 26 Atome umfassenden Baueinheit, des γ -Messing Clusters. Ein Vorteil dieser Beschreibung dürfte darin liegen, daß es relativ leicht fällt, sich die polyedrische Schalenstruktur des Clusters einzuprägen.

(gleichbedeutend mit verschieden großen Dreiecksseitenflächen). In der unverzerrten Struktur hingegen bilden die tetraedrischen Lagen zusammen einen regulären Würfel (Lagensymbol: CB) und das Kuboktaeder ist ebenfalls regulär.

Ein solches Vorgehen, nämlich eine Struktur um die Punkte hoher Symmetrie schalenförmig aufzubauen, oftmals begleitet von der Beobachtung derselben Clustertypen, ist für so viele strukturell komplexe intermetallische Phasen möglich, daß man geneigt ist, diesen Baueinheiten eine nennenswerte intrinsische Stabilität zuzuweisen (*Pseudoatom-Verhalten, hierarchische Struktur-bildung*). Jeder Cluster verhält sich in einer solchen Beschreibung wie ein Atom in einer der einfachen Kugelpackungen. Unter Umständen sind solche, zunächst nach rein geometrischen und ästhetischen Kriterien abgeleiteten Baueinheiten auch hinsichtlich ihrer tatsächlich vorliegenden Elektronenstruktur besonders ausgezeichnet und in begrenztem Maße elektronisch von ihrer Umgebung abgeschlossen. In diesem Fall ist die Behandlung eines Clusters als Pseudoatom im besonderen gerechtfertigt. Die Hypothese, daß solche Cluster bereits in der Schmelze präorganisiert vorliegen, konnte bislang allerdings nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Gruppe-Untergruppe Stammbaum Zusätzlich zu den in Gl. (12.2.1) aufgezeigten metrischen Bezügen liefert eine gruppentheoretische Betrachtung einen formalen Symmetriebezug zwischen den Raumgruppentypen des β - ($I m \bar{3} m$, Nr. 229) und γ -Messings ($I \bar{4} 3 m$, Nr. 217): einem isomorphen Übergang $I m \bar{3} m \xrightarrow{i27} I m \bar{3} m$, dem zellvergrößernden Schritt, der die Metrik der γ -Messing Struktur begründet, folgt ein translationengleicher Übergang $I m \bar{3} m \xrightarrow{t2} I \bar{4} 3 m$ in den Raumgruppentyp der γ -Messing Struktur. Aus der Punktlage $2a$ entwickeln sich zunächst die Lagen $1 \times 2a$, $1 \times 12e$, $1 \times 16f$, $1 \times 24h$ (entsprechend der Abfolge polyedrischer Schalen: CC, CB, OH, CO), woraus durch Aufspaltung der Würfellage gemäß $1 \times 16f \rightarrow 2 \times 8c$ die endgültige Struktur entsteht (entsprechend den Lagen $1 \times 2a$, $2 \times 8c$, $1 \times 12e$, $1 \times 24g$ bzw. der Abfolge polyedrischer Schalen CC, IT, OT, OH, CO).

12.2.3 Die γ -Messing Struktur als kubisch innenzentrierte Packung von Clustern

Die vorgestellte Strukturbeschreibung des γ -Messings über den gleichnamigen Cluster aus 26 Atomen stellt nur eine von mehreren Varianten dar, die alle eine kubisch innenzentrierte Packung von clusterförmigen Baueinheiten darstellen (Abb. 56).

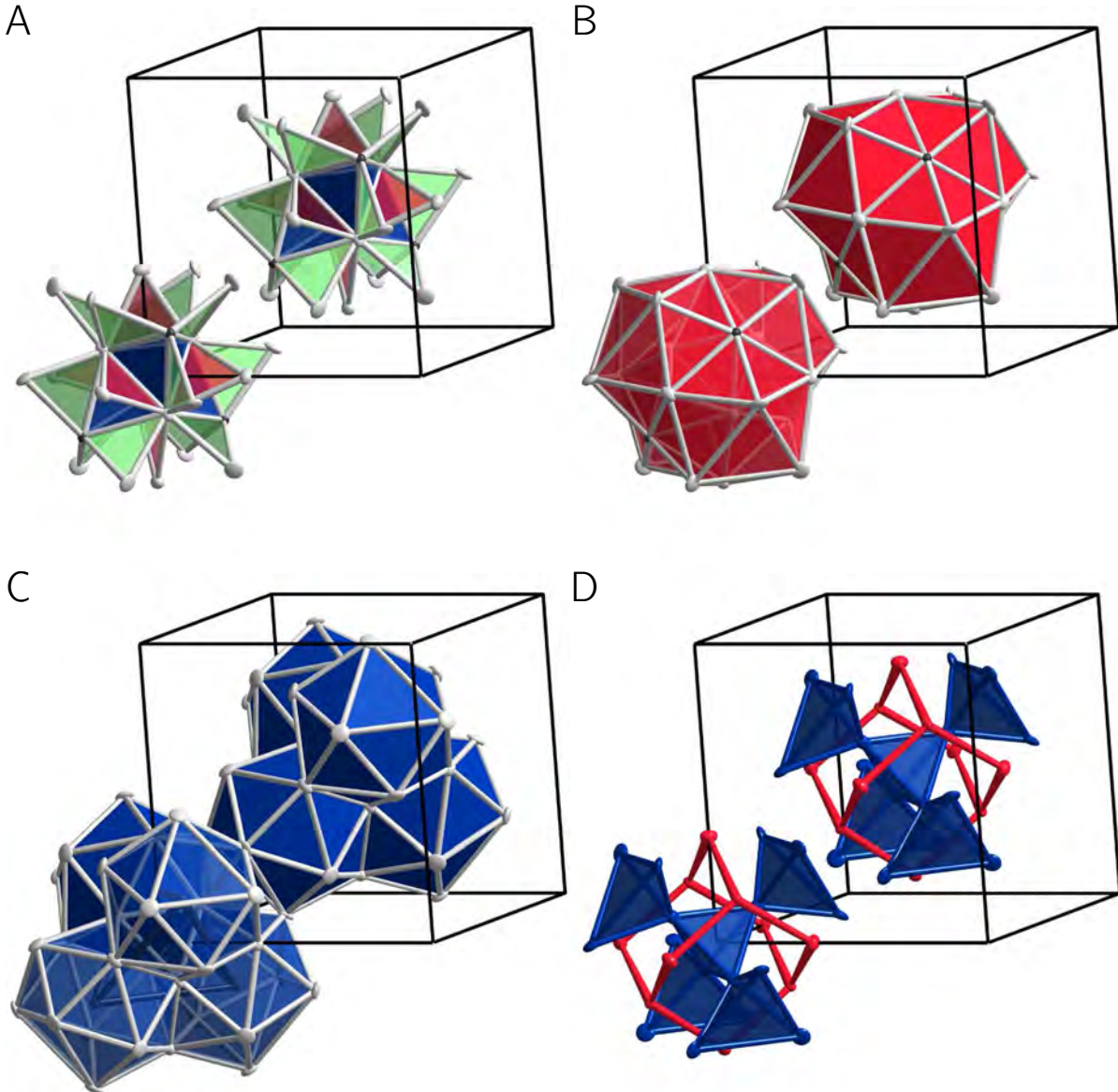


Abb. 56: Strukturbeschreibungen des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ in vierfach variiertes Weise als kubisch innenzentrierte Packung von Clustern (Erläuterungen im Text).

Hierbei betont jede Variante jeweils einen anderen strukturechemischen Aspekt der γ -Messing Struktur:

- (i) Abb. 56 A: ein γ -Messing Cluster, aufgebaut aus regulären geometrischen Objekten.

Der 26-atomige γ -Messing Cluster kann nach *Nyman* und *Andersson* allein aus regulären Tetraedern und gleichseitigen Dreiecken zusammengesetzt werden (Abb. 57).^[374]

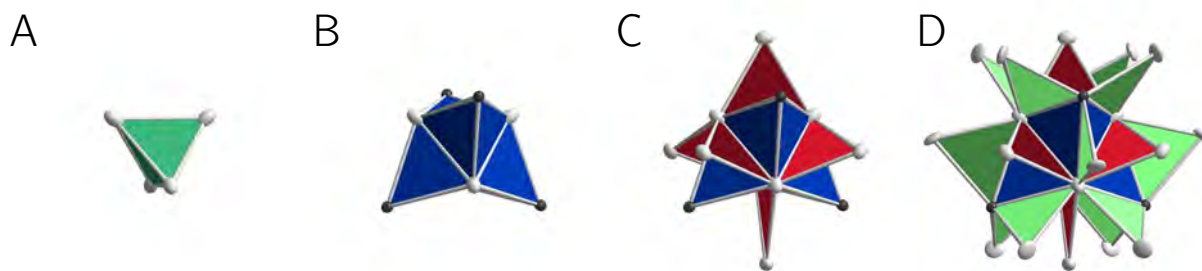


Abb. 57: Aufbau eines idealisierten, 26-atomigen Clusters vom γ -Messing-Typ aus regelmäßigen Tetraedern und gleichseitigen Dreiecken (nach *Nyman* und *Andersson* [374]).

Den Ausgangspunkt bildet das von den Zn1-Atomen gebildete Tetraeder (dunkelgrün, Abb. 57 A), das durch vier weitere Tetraeder, die sich aus der Überkappung seiner Flächen durch Ir-Atome ergeben, zur *stella quadrangula* – dem *Tetraederstern*, erweitert wird (blau, Abb. 57 B). Daran anschließend erfolgt eine Überbrückung der Kanten in Form gleichseitiger Dreiecke. Zunächst werden die sechs Kanten des Zn1-Tetraeders durch Zn2-Atome überbrückt (rote Dreiecke, Abb. 57 C), sowie abschließend die verbleibenden zwölf Kanten des Tetraedersterns durch Zn3-Atome (hellgrüne Dreiecke, Abb. 57 D). Die geringfügige Abweichung des realen γ -Messing-Clusters von der idealen Form des vom Tetraederstern abgeleiteten Clusters erklärt sich daraus, daß sich fünf flächenverknüpfte reguläre Tetraeder nur beinahe zu einem Ring schließen lassen. Der Diederwinkel im Tetraeder beträgt $\theta = \cos^{-1}\left(\frac{1}{3}\right) \approx 70,529^\circ$, so daß $5 \times \theta \approx 352,644^\circ < 360^\circ$ gilt. Ein weiteres Anfügen von gleichseitigen Dreiecken bzw. regulären Tetraedern ist nicht möglich, ohne an anderer Stelle größere Abweichungen von den geometrischen Idealmaßen (gleiche Abstände, ideale Winkel) vermeiden zu können, so daß der γ -Messing Cluster einen „natürlichen“ Endzustand für die Möglichkeit einer endlichen, sphärischen Tetraederpackung (in guter Näherung) darstellt.

Für eine kubisch innenzentrierte Anordnung des beschriebenen Clusters lassen sich die Gitterabmessungen und die frei bestimmbaren Atomkoordinaten als alleinige Funktion der einheitlichen Kantenlänge der gleichseitigen Dreiecke und regulären Tetraeder angeben.^[374, 375] Bemerkenswerterweise stimmen diese rein geometrisch begründeten Werte innerhalb der Genauigkeit mit den experimentell ermittelten Werten überein. Darüberhinaus erweist sich der *Tetraederstern* als fundamentale Baueinheit weiterer komplexer Strukturen intermetallischer Phasen.^[375, 376]

Stellt man neben den regulären Tetraedern des Tetraedersterns auch die umgebenden – leicht verzerrten – Tetraeder dar, erhält man

- (ii) Abb. 56 B: ein γ -Messing Cluster als Ausschnitt einer Tetraederpackung.

Ein solcher Cluster umfasst dann die 26 zuvor beschriebenen Eckpunkte ($26 = 4 + 4 + 6 + 12$), sowie 57 einzelne Tetraeder. Eine alternative Beschreibung ergibt sich als gegenseitige Durchdringung von vier Ikosaedern, deren gemeinsame Schnittmenge das von den Zn1-Lagen gebildete innere Tetraeder darstellt. Betrachtet man hingegen die ikosaedrisch koordinierten Ir-Lagen in der Struktur, führt dies zu

- (iii) Abb. 56 C: ein γ -Messing Cluster, als Ausschnitt eines Ikosaedernetzwerkes mit Atomen der Minoritätskomponente Ir als Zentralatomen.

Hierbei handelt es sich um einen Cluster aus vier flächenverknüpften Ikosaedern, die das von den Zn1-Lagen gebildete innere Tetraeder ebenfalls flächenverknüpft umgeben. Dieser Cluster ist auch unter dem Namen *Pearce*-Cluster bekannt.^[377] Allgemein stellt die Analyse der Koordinationsumgebung der Minoritätskomponente eine brauchbare Methode zum Auffinden einer günstigen Strukturbeschreibung dar. Exemplarisch hierfür ist die Strukturbeschreibung des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ durch *Boström* und *Lidin* (siehe Abschnitt 19.3.1).^[378] Neben den rein geometrischen Gesichtspunkten zur Analyse und Beschreibung einer Kristallstruktur lassen sich auch solche nutzen, die auf Kenntnissen zur elektronischen Struktur beruhen. Die Zuordnung der Lagen zu einer Teilstruktur erfolgt so z. B. auf der Grundlage ihrer relativen Elektronenzahl (elektronenreiche und -arme Lagen bezüglich einer durchschnittlichen Elektronenzahl).^[379, 380] Auf diese Weise ergibt sich ein anderes Bild, nämlich das von

(iv) Abb. 56 D: ein γ -Messing Cluster, als Fragment der *Laves*-Phase MgCu_2 .

In dieser Beschreibung durchdringen sich das Fragment eines Diamantnetzes mit dem Ausschnitt einer Tetraedernetzwerkstruktur, ohne daß sich jedoch beide Baueinheiten dreidimensional fortsetzen, wie sie dies im MgCu_2 -Typ tun.

Die in Abb. 56 getroffenen Darstellungen der γ -Messing Struktur als kubisch innenzentrierte Packung von verschiedenartig konstruierten Clustern stellen in vielerlei Hinsicht bereits eine hinreichend große Auswahl von Strukturbeschreibungen dar. Für spezielle Fälle kann es trotzdem nützlich sein, weitere Strukturbeschreibungen zu kennen, um so z. B. Strukturverwandtschaften zwischen vermeintlich in keiner solchen Beziehung stehenden Strukturen aufzufinden.

Im Hinblick auf die vorgefundene strukturelle Komplexität der γ -Messing Struktur erweist sich eine Fokussierung auf niedrigdimensionale Baueinheiten als vorteilhaft. So kann, neben der Betrachtung lokaler Baugruppen (aus Atomen gebildete Cluster als de facto „nulldimensionale“ Objekte), eine Zerlegung der Struktur entlang ausgezeichneter kristallographischer Richtungen in ein- und zweidimensionale Baueinheiten erfolgen. Diesem Prinzip des strukturellen „Teile und herrsche“ folgen die folgenden drei Strukturbeschreibungen, die alle eine nützliche Alternative zu den bereits erwähnten darstellen:

- (i) Zerlegung der Struktur in eindimensional unendliche Stäbe parallel zu $[1\ 1\ 1]$: Das beobachtete Strukturmotiv erlaubt eine Anbindung der Struktur des γ -Messings an die Kristallstruktur des hexagonal kristallisierenden Au_7In_3 ^[381] und darüber zur Kristallstruktur des IrZn_3 (Abb. 58; siehe hierzu Abschnitt 19.7.2).
- (ii) Zerlegung der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ in zweidimensional unendliche Schichten senkrecht zu $[1\ 1\ 1]$. Das beobachtete Strukturmotiv erlaubt eine Beschreibung der Struktur des γ -Messings als Defektvariante der ω -Phase (Abb. 59; siehe hierzu Abschnitt 19.1). Die Topologie der primären Netze entspricht jener in den rhomboedrisch verzerrten γ -Messing Varianten (Abschnitt 15). Eine der ω -Defektstruktur entsprechende symbolische Formel ist dann: $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22} \cong (\text{Ir}_3\text{Zn}_6)(\text{IrZn}_{16}\square)$

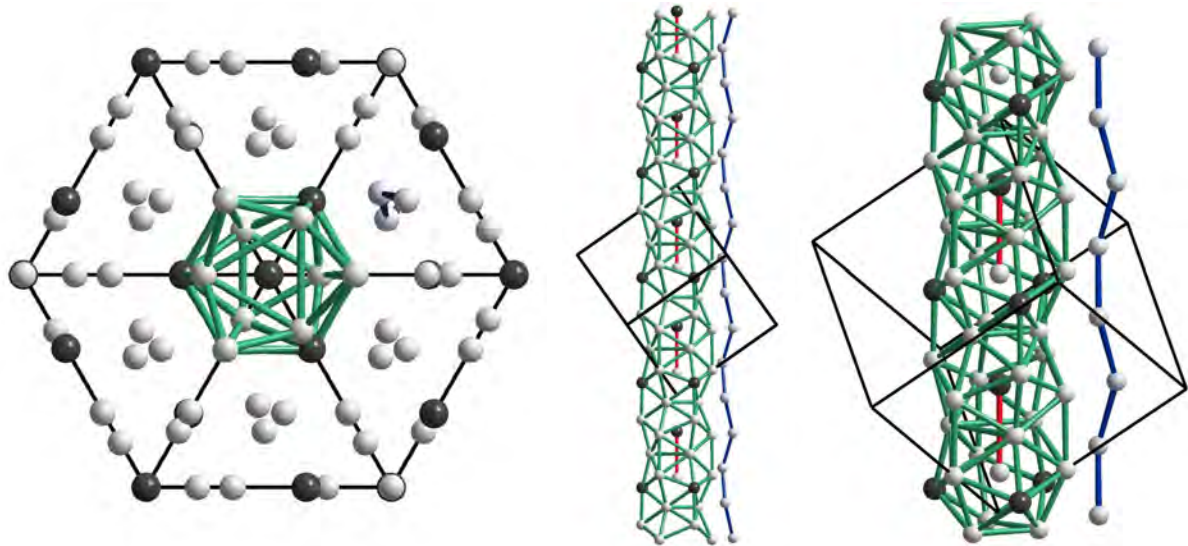


Abb. 58: Zerlegung der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ in eindimensional unendliche Stäbe parallel zu $[111]$. Die Kristallstruktur des Au_7In_3 kann als hexagonale Stabpackung der aus kondensierten Ikosaedern gebildeten Baueinheit (rot/grün hervorgehoben) beschrieben werden.

- (iii) Zerlegung der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ in zweidimensional unendliche Schichten parallel zu (110) . Die Schichten bestehen aus flachen (*flat*, F) und gewellten (*puckered*, P) Netzen. Das beobachtete Strukturmotiv erlaubt eine Anbindung der Struktur des γ -Messings an die orthorhombisch kristallisierenden pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ (Erläuterungen im Text; siehe hierzu Abschnitt 16).

12.2.4 Beziehungen zu Tetraederpackungen und dem $\{335\}$ -Polytop

Über den *Pearce*-Cluster und die *stella quadrangula* bestehen interessante Anknüpfungspunkte des γ -Messing Strukturtyps zu Tetraederpackungen und darüber auch zu Quasikristallen. Die Packungsanalyse betrachtet hierbei die gesamte dreidimensionale Atomanordnung, im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen, durch Reduktion der Dimensionalität der betrachteten Teilstrukturen vereinfachte Wege der Strukturbeschreibung aufzufinden.

Die maximale Anzahl an Kugeln, die im dreidimensionalen Raum lokal so gepackt werden können, daß jede Kugel jede andere berührt, ist vier. Bei dem resultierenden Polyeder handelt es sich um das reguläre Tetraeder. Das Volumen eines solchen Tetraeders der Kantenlänge a berechnet sich zu (als Spezialfall des Volumens einer dreiseitigen Pyramide)

$$V_T = \frac{1}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} a = \frac{1}{6\sqrt{2}} a^3 \quad (12.2.2)$$

An jedem Eckpunkt des Tetraeders befindet sich eine Kugel, deren Radius der halben Kantenlänge des Tetraeders entspricht und deren Volumen sich daher zu

$$V_K = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6} a^3 \quad (12.2.3)$$

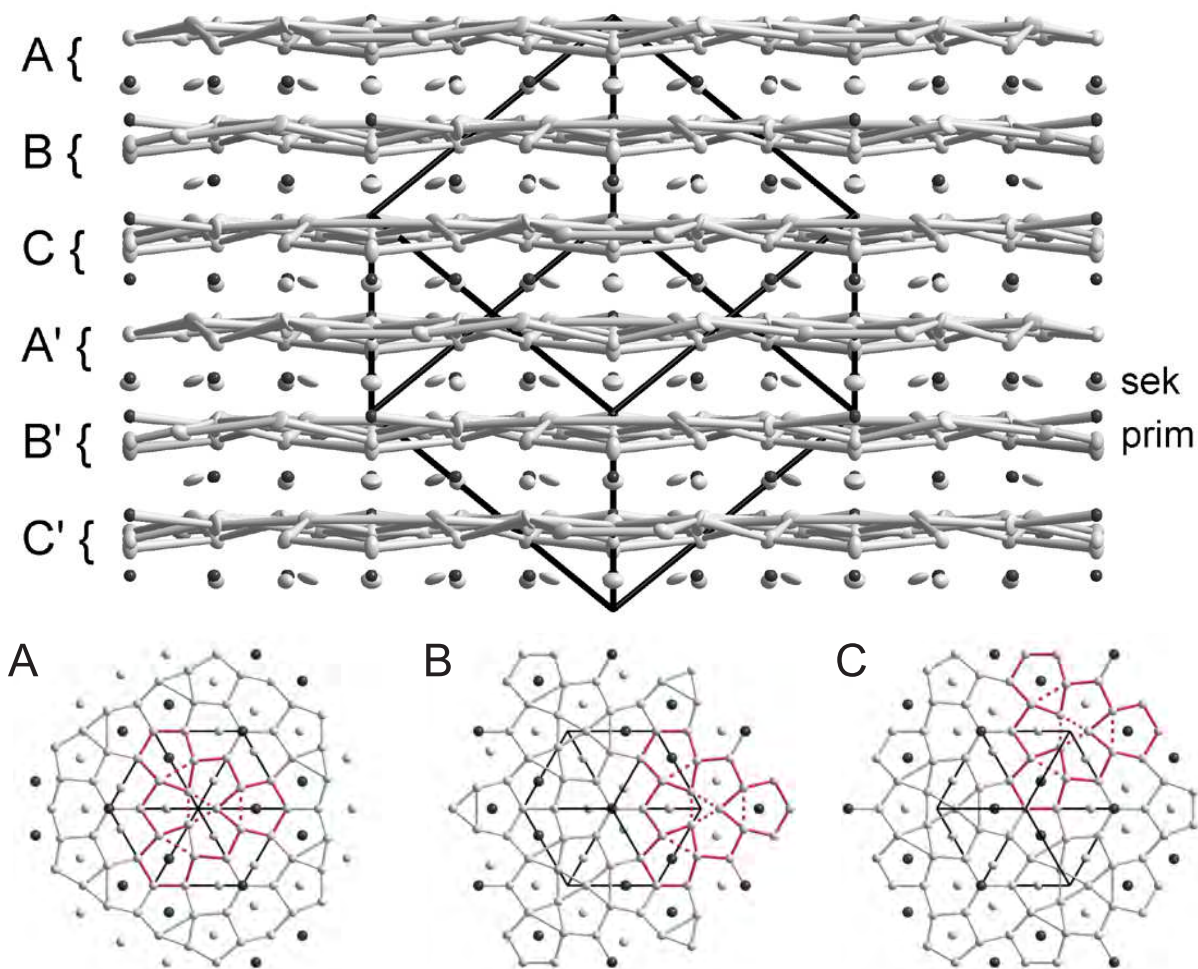


Abb. 59: Zerlegung der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ in zweidimensional unendliche Schichten senkrecht zu $[111]$. Die kristallographisch unterschiedlichen Schichtpakete aus primären und sekundären Netzen (siehe hierzu Abschnitt 19.3.2) sind topologisch äquivalent und gemäß einer kubischen Stapelfolge ABC angeordnet.

ergibt. Von jeder dieser Kugeln zählt nur ein solcher Anteil zum Tetraedervolumen, wie es dem überstrichenen Raumwinkel entspricht. Dieser ergibt sich als sphärischer Exzeß zu

$$\Omega_T = 3\phi_T - \pi \quad (12.2.4)$$

worin ϕ_T den Diederwinkel des regelmäßigen Tetraeders beschreibt, der jeweils den Winkeln im sphärischen Dreieck entspricht und für den gilt

$$\phi_T = \cos^{-1}\left(\frac{1}{3}\right) \approx 70,529^\circ. \quad (12.2.5)$$

Der Anteil des überstrichenen Raumwinkels in Bezug auf die gesamte Oberfläche der Kugel ergibt sich als

$$\Omega' = \frac{4\Omega_T}{4\pi} \approx 17,55\% \quad (12.2.6)$$

Für den Volumenanteil der Kugeln ergibt sich so entsprechend

$$V_k = \Omega' V_K = \frac{\Omega_T}{6} a^3 \quad (12.2.7)$$

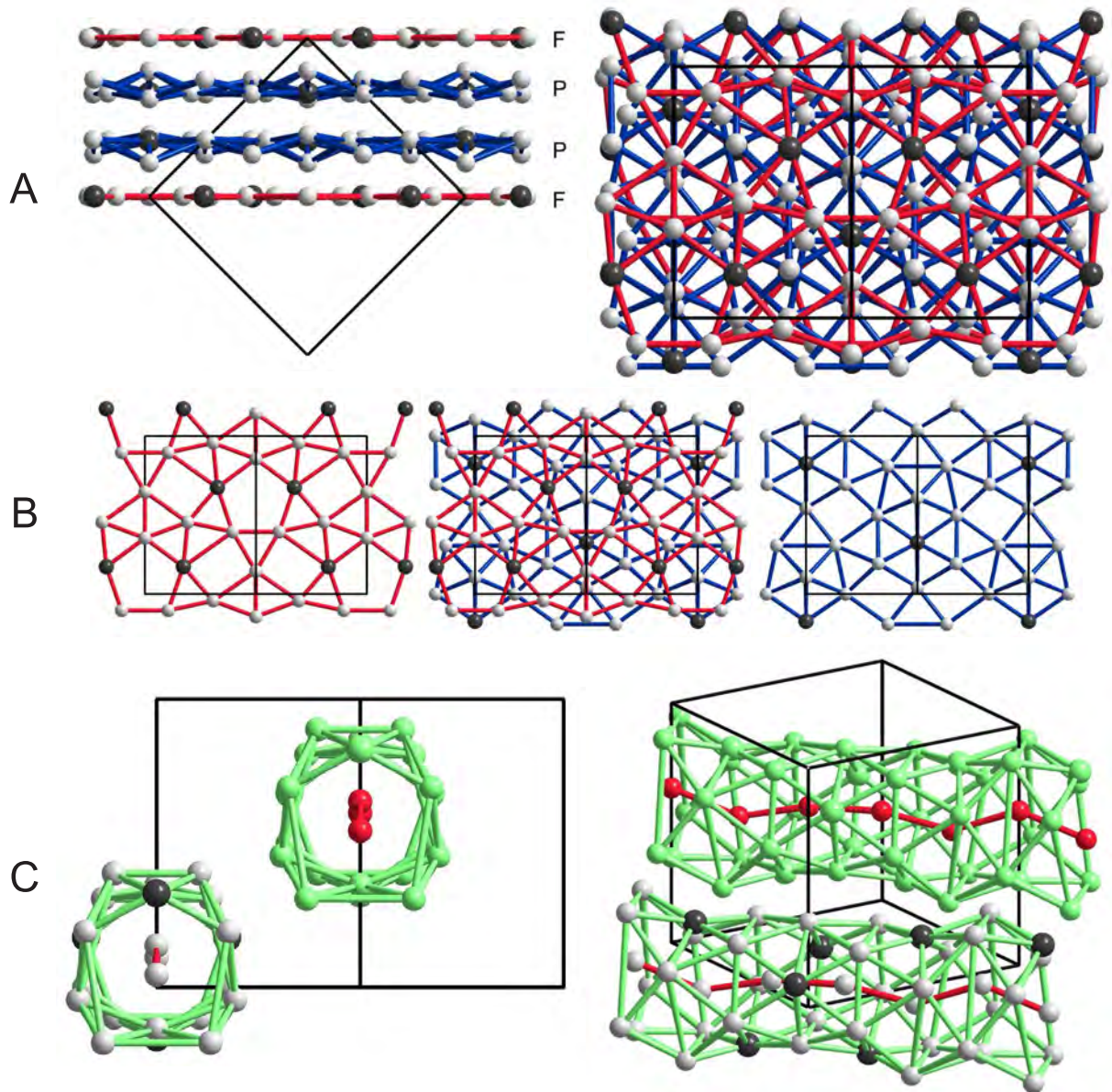


Abb. 60: Zerlegung der Kristallstruktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ in zweidimensional unendliche Schichten parallel zu (110).

und daraus für die Raumerfüllung

$$\rho = \frac{V_k}{V_T} = \sqrt{2}\Omega_T \approx 77,96\%. \quad (12.2.8)$$

Dies entspricht bemerkenswerterweise der von *Rogers* bestimmten oberen Grenze für die Raumerfüllung einer Packung gleicher Kugeln.^[382] Aufgrund des speziellen Wertes für den Diederwinkel des Tetraeders sind, zumindest in drei Dimensionen, keine raumfüllenden Packungen von regulären Tetraedern möglich, so daß eine solche Packung keine Alternative zu den dichtesten Kugelpackungen (kubisch flächenzentriert bzw. hexagonal mit $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}}$ mit $\rho = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74,048$) darstellt. Allerdings sind dichtgepackte Strukturen dann möglich, wenn die am Aufbau beteiligten Tetraeder durch geringe Verzerrungen irregulär werden dürfen.⁴⁷ Auf diese Weise ist eine

⁴⁷So lässt sich aus zwanzig nur leicht deformierten Tetraeder ein Ikosaeder aufbauen, das dann lokal einer sehr günstigen Packung von Kugeln entspricht, aber als reguläres Polyeder ebensowenig als Baueinheit einer

Vielzahl von dicht gepackten Strukturen erzeugbar, darunter in ihrer Ausdehnung lokal begrenzte polytetraedrische Cluster^[386], sowie die dreidimensional translationsperiodischen Strukturen der *Frank–Kasper* Phasen, einer Klasse tetraedrisch dichtgepackter intermetallischer Phasen.⁴⁸ Daß in diesen Strukturen endliche Bereiche mit höherer Packungsdichte als in den dichtesten Kugelpackungen auftreten können^[388] und daß die dichtesten Packungen nicht notwendigerweise periodisch sein müssen^[389] (Zufallspackungen) erschwerte den Beweis, daß es sich bei den bekannten „dichtesten Kugelpackungen“ auch tatsächlich um die dichtesten handelte, erheblich. Die Beziehungen der γ -Messing Struktur zu tetraedrisch dicht gepackten Strukturen wie den *Frank–Kasper* Phasen diskutieren *Pearson* et al. und schlußfolgern, daß große Bereiche der γ -Messing Struktur, namentlich innerhalb des γ -Messing Clusters, durch die Packung geringfügig verzerrter Tetraeder beschrieben werden können, wohingegen die Interclusterregion durch starke Abweichungen der „tetraedrischen“ Atomkonfigurationen gekennzeichnet sind (vgl. Anderssons *stella quadrangula*).^[363]

Im Hinblick auf die Struktur der γ -Messing Phase ist weiterhin die eindimensional unendliche Packung von regulären Tetraedern in Form einer Helix interessant (Abb. 61; auch unter den Namen *Boerdijk–Coxeter*-Helix, Tetrahelix (nach *Buckminster-Fuller*) oder *Bernal*-Spirale bekannt).



Abb. 61: Ausschnitt einer *Boerdijk–Coxeter*-Helix aus flächenverknüpften regulären Tetraedern.

Eine solche Helix ist ein Beispiel einer regulären Polyederhelix,^[390] wie sie im Zusammenhang mit der Struktur des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ von Bedeutung ist (dort als Ikosaederhelix, siehe [378], vgl. Abschnitt 19.3.1 und siehe auch [391] für helikale Strukturen aus ikosaedrisch aggregierten gekappten Tetraedern). Die aus Tetraedern aufgebaute Helix besitzt die besondere Eigenschaft, daß der relative Drehwinkel benachbarter Tetraeder mit dem Vollkreiswinkel inkommensurabel ist, so daß jeder einzelne Tetraeder, relativ zu allen anderen, eine einzigartige Orientierung besitzt, die sich entlang der Helix niemals wiederholt.^[388] Es handelt sich also um eine intrinsisch aperiodische Struktur, die aufgrund ihres Aufbaus aus regulären Tetraedern trotzdem eine höhere lokale Packungsdichte aufweist, und zwar in einem (in einer Dimension) unendlich ausgedehnten Volumen, als eine dichteste Kugelpackung. Periodische Realisierungen der *Boerdijk–Coxeter*-Helix finden sich in der Kristallstruktur des β -Mn,^[392] und des $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}] \propto [\text{Cu}_3\text{I}_4]$,^[393] und wurden für weitere reale und hypothetische Systeme auf der Grundlage von theoretischen Rechnungen untersucht.^[394] Das Motiv dreier, sich umeinander windender *Boerdijk–Coxeter*-Helizes bildet darüberhinaus ein quasiperiodisches Strukturmodell für die Kollagentripelhelix auf der

periodischen Struktur geeignet ist.^[383] Allerdings kann ein reguläres Ikosaeder den Kern einer aperiodischen, hierarchisch aufgebauten Schalenstruktur mit ikosaedrischer Symmetrie bilden, deren Packungsdichte kleiner als jene der kubisch flächenzentrierten, aber auch im Grenzfall unendlicher Schalenanzahl noch größer als jene der kubisch innenzentrierten Kugelpackung ist.^[384] Baueinheiten aus verknüpften Ikosaedern dominieren die Strukturchemie komplexer – periodischer^[6] wie aperiodischer^[385] – intermetallischer Phasen.

⁴⁸Tetraederpackungen, bei denen die Kugelradien nicht mehr gleich sind, sondern einer Verteilungsfunktion folgen, sowie deren statistische Analyse wurden ebenfalls beschrieben.^[387]

Grundlage tetraedrisch dichtgepackter Aminosäuren.^[395, 396] In der Struktur des γ -Messings findet sich die *Boerdijk–Coxeter*-Helix ebenfalls wieder, und zwar als Teil der Cluster aus einander durchdringenden bzw. (im *Pearce*-Cluster) miteinander verknüpften Ikosaedern.^[397] Auf diese Weise erfolgt eine Anbindung der γ -Messing Struktur an Konzepte der höherdimensionalen Kristallographie: Die *Boerdijk–Coxeter*-Helix und allgemein hierarchische Clusterstrukturen mit oder ohne ikosaedrische Symmetrie lassen sich in einer verallgemeinerten Beschreibung als Projektionen vierdimensionaler Polytope (speziell des 600 regulär tetraedrische Zellen umfassenden $\{335\}$ -Polytops) interpretieren.^[391, 398] Der strukturelle Bezug der γ -Messing Struktur zum $\{335\}$ -Polytop kann hierbei auch das ansonsten zufällig erscheinende Auftreten spezieller Skalierungsfaktoren, z. B. der Maßzahl $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ des Goldenen Schnittes, erklären.^[399, 400] Schließlich kann der gleiche Formalismus auch dazu verwendet werden, das Auftreten von pseudo-fünzfähliger Drehsymmetrie in den Beugungsbildern und die Clusterstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, sowie der damit verwandten kubischen Phasen, zu begründen.^[100] Abschließend sei angemerkt, daß raumfüllende Tetraederpackungen im vierdimensionalen euklidischen Raum möglich sind.

12.2.5 Approximantencharakter der γ -Messing Struktur

Neben den Strukturbeschreibungen des γ -Messings, die von der Projektion höherdimensionaler Objekte – des $\{335\}$ -Polytops – Gebrauch machen, existieren weitere vielfältige Beziehungen der γ -Messing Struktur zu aperiodischen Kristallen:

Inkommensurabel modulierte Phasen Im Umfeld der γ -Messing Phase sind zwei Arten charakteristischer Überstrukturen beschrieben worden: langperiodische (*striped-type*) Überstrukturen, deren Zustandekommen mit dem Vorliegen rhomboedrisch verzerrter Varianten der γ -Messing Struktur verknüpft ist,^[11, 401, 402] sowie Dreiecksdomänenstrukturen.^[12, 14, 15, 403] In beiden Fällen handelt es um inkommensurabel modulierte Domänenstrukturen, die miteinander koexistieren und sich ineinander umwandeln können.^[14]

Quasikristalle Eine Anbindung der Struktur des γ -Messings an die Strukturen dekadonaler und ikosaedrischer Quasikristalle ist mindestens auf zweierlei Weise möglich: für die mit dem γ -Messing Strukturtyp eng verwandte Phase $\delta\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ lassen sich kristallographische Orientierungsbeziehungen und vielfältige weitere strukturelle Gemeinsamkeiten zu einer ternären quasikristallinen Phase herstellen. So entspricht die Richtung $[1\bar{1}0]$ im γ -Messing der fünf- bzw. zehnzähligen Drehachse im Quasikristall.^[404, 405] Gleiches gilt für Überstrukturen des γ -Messings mit $(2a \times 2a \times 2a)$ -vergrößerter Elementarzelle, die sich in entsprechender Weise als Approximanten beschreiben lassen. Von besonderem Interesse sind hierbei ternäre Phasen der Seltenen Erden (speziell des Erbiums) mit Magnesium und Zink.^[406–410] Kristallographische Bezüge zwischen kubisch innenzentrierten Derivatstrukturen (z. B. auch den pentagonal antiprismatischen Kolumnarstrukturen) und ikosaedrischen Quasikristallen zeigen sich z. B. auch für ternäre Phasen in den Systemen Al–Cu–Cr und Ti–Mn–Si,^[411, 412] oder für quaternäre Phasen des Ga–Fe–Cu–Si Systems.^[413, 414]

Elektronenkorrelationsmodelle Einen eigenen Ansatz zur Beschreibung γ -messingartiger Phasen verfolgt *Schubert*,^[415] indem er räumliche, gitterartig ausgeprägte Korrelationen zwischen den Valenz- und den äußeren Rumpfelektronen einer Kristallstruktur untersucht. Die Rumpfelektronenkorrelation folgt hierbei einer displaziven Transformation der Atome und kann daher auf Grundlage der experimentell bestimmten Atomanordnungen innerhalb eines Kristalls erschlossen werden. Von speziellem Interesse ist hierbei, ob die beiden Elektronenkorrelationen, d. h. deren gitterartige räumliche Anordnungen in einem kommensurablen oder einem inkommensurablen Verhältnis stehen, was wesentlich die vorgefundene strukturelle Komplexität begründet.

12.2.6 Molekulardynamische Simulation der γ -Messing Struktur

In jüngster Zeit schließlich ist es gelungen die Strukturbildung der γ -Messing-Phase auf der Basis molekulardynamischer Simulationen nachzuvollziehen.^[416, 417] Die interatomaren Wechselwirkungen wurden hierbei durch ein sphärisch symmetrisches Paarpotential der Form

$$V(r) = \frac{A e^{\alpha r} \cdot \cos(2 k_F r)}{r^3} + B(r)^P \quad (12.2.9)$$

modelliert, welches speziell auf metallische Systeme zugeschnitten wurde und das ikosaedrische Atomanordnungen innerhalb der ersten Koordinationssphäre begünstigt (*Dzugutov*-artiges Potential^[418–420]). Für interatomare Abstände r kleiner als der Gleichgewichtsabstand, bei denen die gegenseitige Abstoßung überwiegt, entspricht der durch Formel 12.2.9 beschriebene Kurvenverlauf dem des *Lennard-Jones* Potentials. Die langreichweitigen Wechselwirkungen oszillieren dagegen um die Nullpunktlage der Energieskala und repräsentieren damit die in Metallen auftretenden *Friedel*-Oszillationen. Simulationen auf Grundlage *Dzugutov*-artiger Potentiale gestatten außerdem die Modellierung quasiperiodischer Muster (oktagonal, dodekagonal),^[419] der σ -Phase,^[420, 421] sowie der β -Mn Struktur.^[422]

13 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$

Einleitung Dem Studium des binären Ir–Zn-Systems ging das des Zweistoffsystems Pt–Zn durch *Thimmaiah* voraus, in dessen Verlauf eine Phase der Zusammensetzung $\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$ strukturell charakterisiert werden konnte (cF 416, $\chi_{\text{Pt}} \approx 0,20$). Deren Kristallstruktur kann als eine Überstrukturvariante des γ -Messing-Typs beschrieben werden.^[41]

Untersuchungen im zinkreichen Zustandsgebiet des Ir–Zn-Systems belegen die Existenz einer homöotypen Phase bei einem stoffmengenbezogenen Ir-Anteil von $\chi_{\text{Ir}} \approx 0,10$; also bemerkenswerterweise bei einem gänzlich unterschiedlichen Edelmetallgehalt. Darüberhinaus geben die im Vergleich zur Pt-haltigen Phase sehr viel stärker ausgeprägten Fehlordnungerscheinungen einen Einblick in einen bis dato nicht im Detail beschriebenen Mechanismus struktureller Ausdifferenzierung bei komplexen intermetallischen Phasen, dessen Ursache, wie sich zeigt, elektronischer Natur ist und im Rahmen eines erweiterten *Hume-Rothery*-Konzeptes verstanden werden kann.

13.1 Präparation und Charakterisierung der partiell fehlgeordneten Hume-Rothery Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ ($0,31 \leq \delta \leq 0,58$)

13.1.1 Synthese und Kristallzucht des binären $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$

Der eingangs erwähnten Motivation folgend waren die ersten Experimente damit befasst, das zinkreiche Zustandsgebiet des durch die Elemente Iridium und Zink aufgespannten Zweistoffsystems zu erkunden. Dem explorativen Charakter dieser Umsetzungen Rechnung tragend, erfolgte zunächst eine eher weitmaschige, in Schritten von 0,05 Stoffmengenanteilen den Bereich von $0,05 \leq \chi_{\text{Ir}} \leq 0,25$ umfassende, Rasterung. Begünstigt durch die innerhalb des Systems vergleichsweise niedrig gelegenen Schmelzpunkte der entstehenden Legierungen sind homogene, gut kristalline Proben bereits nach eintägiger Umsetzung zu erhalten.

Hierzu wird eine Mischung der Elemente im gewünschten Stoffmengenverhältnis in einer gasdicht verschmolzenen Quarzglasampulle bei 1100 °C für 1 h zur Reaktion gebracht und allmählich, mit einer Abkühlrate von 120 °C/h, auf 800 °C abkühlen gelassen, wo sie einige Tage bei gleichbleibender Temperatur warmbehandelt wird, bevor man die Probe auf Raumtemperatur abschreckt. Die Präparate fallen hierbei überwiegend in Form von linsenförmigen Reguli an. Häufig, aber massenbezogen in vernachlässigbaren Anteilen, beobachtet man die Bildung von Zn-Kugeln (an der Ampullenwand anhaftend bzw. frei beweglich, üblicherweise aus reinem Zn bestehend, seltener die Zusammensetzung der binären Phase teilend), und vereinzelt finden sich gut ausgebildete, gekappt tetraedrische Einkristalle des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, die in Nachbarschaft und umgeben von den Zn-Kugeln wachsen (Abb. 62).

Ein gehäuftes Auftreten der idiomorphen, für Einkristallexperimente hervorragend geeigneten Kristalle des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ läßt sich erfahrungsgemäß weiter begünstigen, indem das zur Synthese eingesetzte Ir-Pulver vor der Umsetzung möglichst so in der verschlossenen Ampulle verteilt wird, daß möglichst große Flächen der Ampullenwand damit staubförmig bedeckt sind.⁴⁹ In diesem Zusammenhang empfiehlt sich ausnahmsweise auch die Verwendung von noch feinteilerem Ir-Pulver, dessen Verwendung ansonsten, gerade wegen der Tendenz zur Anhaftung an damit in Kontakt tretenden Glasoberflächen (z. B. beim Einfüllen mittels eines Glastrichters), vermieden wird.

Als Mechanismus der Kristallbildung wird eine Bildung mit in der Gasphase befindlichem Zn vermutet, begünstigt durch den hohen Zn-Dampfdruck über dem Zn-reichen Bodenkörper. In ähnlicher Weise lassen sich idiomorphe Kristalle der Zn-reichen Phasen IrZn_8 (monokline Tafeln; vgl. Abb. 84) und $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (gekappt oktaedrisch mit isometrischem Habitus; vgl. Abb. 52) erhalten.

Die Kontrolle der chemischen Zusammensetzung erfolgte röntgenspektrometrisch mittels EDX-Mikroanalyse. In allen Fällen fand sich eine gute Übereinstimmung mit der nominellen Zusammensetzung; der aus der Mittelung von jeweils zehn unabhängig bestimmten Messwerten ermittelte Fehler betrug im Durchschnitt zwei, maximal drei Prozent (als Standardabweichung des Mittelwertes).

⁴⁹Seltener, als unter den genannten Bedingungen, bilden sich idiomorphe Kristalle auch auf der Oberfläche des Regulus oder in zufällig entstandenen inneren Hohlräumen desselben (d. h. partiell eingeschlossen in der äußerlich homogen erscheinenden Legierungsmatrix und schlecht von dieser separierbar).

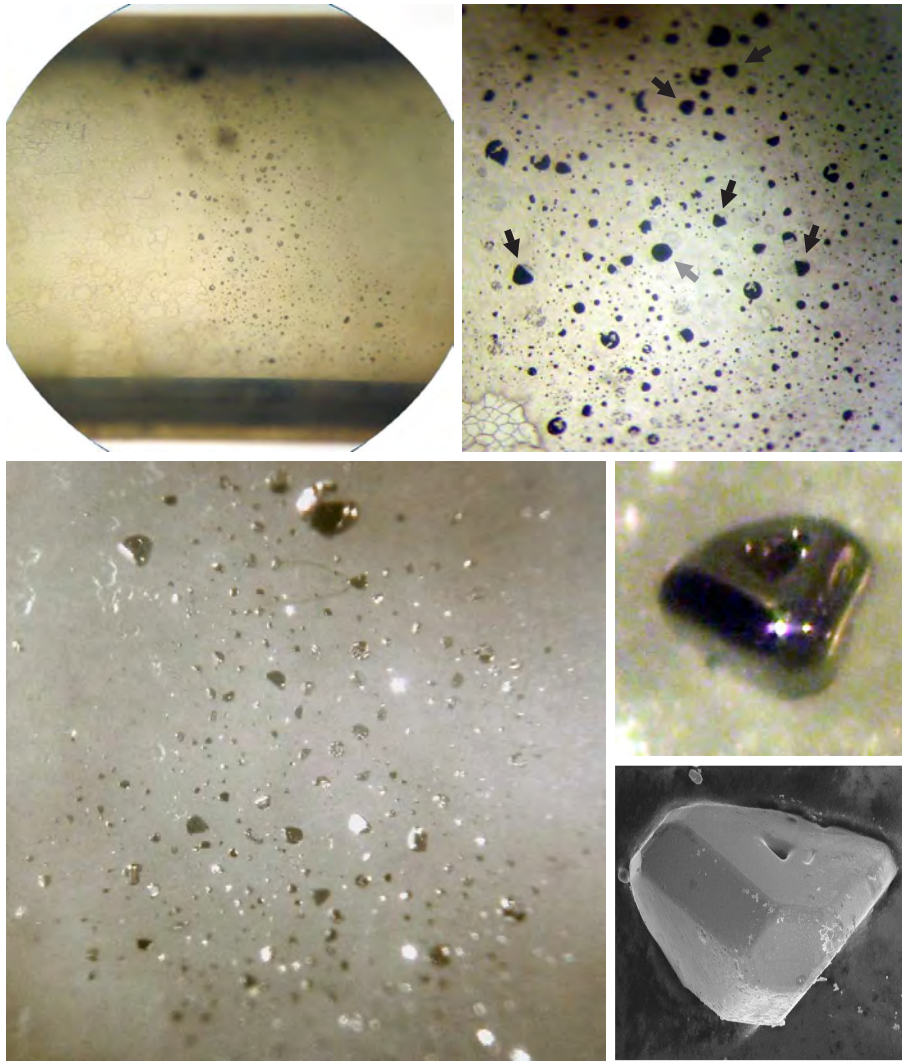


Abb. 62: Auf der Ampullenwand gewachsene Kristalle des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (Übersichtsbild und Ausschnittsvergrößerungen). Einzelne gekappt tetraedrische Kristalle, erkennbar anhand ihrer eckigen Umrisse, sind durch Pfeile hervorgehoben; ein grauer Pfeil markiert eine einzelne Zn-Kugel (oben rechts). Man beachte vor allem den eng begrenzten Bereich in dem die Ampullenwand durch Kristalle und Zn-Kugeln bewachsen ist (oben links). Die auflichtmikroskopische Abbildung der bewachsenen Innenwand (unten rechts) läßt die dreidimensionale Kristallgestalt besser erkennen. Ein durch seine Größe besonders auffälliger Kristall ist außerdem in einer weiteren Ausschnittsvergrößerung gezeigt (mitte rechts). Die Ecken und Kanten erscheinen hierbei abgerundet, die größte der sichtbaren Seitenflächen erscheint ausgehöhlt. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines anderen, morphologisch ähnlichen Kristalls (unten links; Bildbreite: $324\ \mu\text{m}$) zeigt dieselben Phänomene (Kantenabplattung und Skelettwachstum) noch einmal in größerer Klarheit.

13.1.2 Synthese und Kristallzucht einer ternären Substitutionsvariante $\text{Ir}_{7+7\delta}(\text{Mg},\text{Zn})_{97-11\delta}$

Eine ternäre Substitutionsvariante des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ konnte erfolgreich synthetisiert werden. Die Synthese erfolgte im Tantaltiegel bei hinreichend kurzer Reaktionszeit, so daß die Umsetzung der Reaktionsmischung mit dem Tiegelmaterial weitgehend zurückgedrängt werden konnte, und $\text{Ir}_{7+7\delta}(\text{Mg},\text{Zn})_{97-11\delta}$ in Form von silberfarbenen, aufgeschmolzenen Partikeln erhalten wurde. Vereinzelt ließen sich gut ausgebildete Kristalle auffinden, wovon Abb. 63 ein Beispiel gibt.

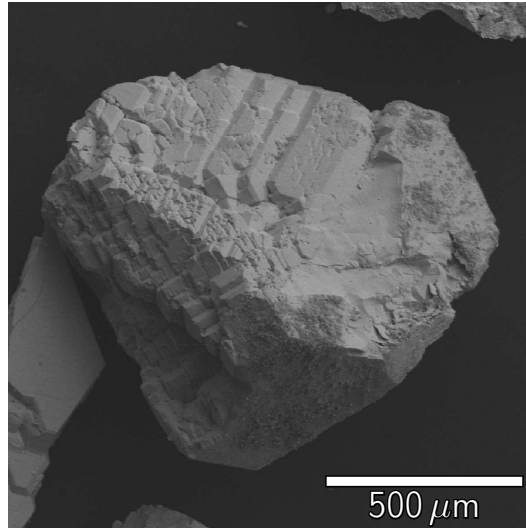


Abb. 63: Kristall der ternären Substitutionsvariante $\text{Ir}_{7+7\delta}(\text{Mg,Zn})_{97-11\delta}$ (ch16, nominelle Zusammensetzung $\text{Ir}_{10}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{80}$). Die für die kubische Phase charakteristische gekappt tetraedrische Kristallgestalt ist zu erahnen.

Die pulverdiffraktometrische Analyse bestätigt den Einbau von Mg in die Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, insofern eine Aufweitung des Gitters um 0,85% festgestellt wurde:

Der kubische Gitterparameter beträgt $a = 1838,00(9)$ pm für die ternäre Substitutionsvariante $\text{Ir}_{7+7\delta}(\text{Mg,Zn})_{97-11\delta}$ (ch16), im Vergleich zu $a = 1822,56(4)$ pm für die binäre Stammverbindung $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (irzn20).

Tab. 24: Aus *Rietveld*-Verfeinerungen an Pulverdaten bestimmte Gitterparameter des $\text{Ir}_{7+7\delta}(\text{Mg,Zn})_{97-11\delta}$ (nominelle Zusammensetzung der Proben $\text{Ir}_{10}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{80}$; der Verfeinerung lag jeweils das am Kristall wh2mm ermittelte Strukturmodell zugrunde).

Probe	a/pm	$R_{\text{P}}/\%$	$R_{\text{B}}/\%$
imz3	1837,61(8)	13,15	10,42
ch16	1838,00(9)	17,59	11,70
ch06	1838,2(1)	15,85	8,86

Aus dem aufgeschmolzenen Präparat entnommene Bruchstücke geeigneter Größe bestätigen die kubisch flächenzentrierte Symmetrie der Stammverbindung und erweisen sich als für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet ($a = 1843(2)$ pm, IPDS-Daten, ch01). Eine Verfeinerung mit dem Strukturmodell der binären Stammverbindung ($\delta = 0,44$) liefert bereits einen Residualwert $R(F) \gg 5\%$, jedoch wurde angesichts der überwältigenden Fehlordnung kein Versuch unternommen eine exakte Zuordnung hinsichtlich der Besetzung der Atomlagen zu treffen (d. h. für den speziellen Fall das Färbeproblem zu lösen, insbesondere was die Ausordnung des Mg gegenüber dem Zn betrifft).

Erste thermoanalytische Studien legen eine Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur der monoklin-kubischen Phasenumwandlung nahe, was auch präparativ festgestellt werden kann. Proben des kubischen $\text{Ir}_{7+7\delta}(\text{Mg,Zn})_{97-11\delta}$ wandeln sich auch nach dreitägigem Anlassen bei 600 °C nicht in eine entsprechende ternäre Variante des monoklinen IrZn_9 um (differenzrasterkalorimetrisch findet man einen thermischen Effekt bei 376 °C (in der Aufheizkurve) bzw. 363 °C (in

der Abkühlkurve); die Reproduzierbarkeit und Interpretation dieses thermischen Verhaltens steht jedoch noch aus).

13.1.3 Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität

Thermoanalytischen und pulverröntgenographischen Untersuchungen zufolge handelt es sich bei $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ um eine bei Raumtemperatur metastabile (abschreckbare) Hochtemperaturphase. An zwei einphasigen Proben des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ von unterschiedlichem Ir-Gehalt (Zn-reich mit $\chi_{\text{Ir}} = 8,5\%$ sowie Ir-reich mit $\chi_{\text{Ir}} = 11,0\%$) durchgeführte Temperexperimente (600 °C für 2 h) zeigen die reversible Umwandlung in das monoklin kristallisierende IrZn_9 ($P2/n$, $mP394$, $a = 1978,3(2)$ pm, $b = 911,7(1)$ pm, $c = 3223,4(2)$ pm, $\beta = 96,33(1)^\circ$). Die monoklin-kubische Umwandlung I \rightarrow II wird von einem endothermen Effekt bei 775(4) °C begleitet, eine zweite endotherme Umwandlung, II \rightarrow III, bei 928(1) °C kennzeichnet die obere thermische Stabilitätsgrenze der Phase. Nach derzeitigem Kenntnisstand erfolgt hierbei die Umwandlung in eine kubisch kristallisierende, strukturell einfachere Phase vom γ -Messing Typ ($cI52$; III): von 950 °C abgeschreckte Proben zeigen bei Raumtemperatur das hierfür charakteristische Reflexmuster im Pulverdiagramm (vgl. Abb. 141). An dieser Stelle sei einschränkend darauf hingewiesen, daß die Aufklärung der oberhalb der Siedetemperatur von elementarem Zn bestehenden Phasenbeziehungen des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ zu seinen Nachbarphasen aufgrund der Volatilität des Zn-Metalls und daraus erwachsender technischer Probleme erschwert ist. Mit der Umwandlung einhergehend findet bereits ein partielles Aufschmelzen der Legierung statt, die erst bei 1011(3) °C vollständig abgeschlossen ist. Beim anschließenden Abkühlen setzt die Kristallisation in die γ -Messingartige Hochtemperaturphase bei 1002(2) °C ein, die Umwandlung in das $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ erfolgt bei 917(1) °C. Die einzelnen Stadien der an Proben der Zusammensetzung $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ zu beobachtenden reversiblen Phasenumwandlung illustriert Abb. 64.

Die thermoanalytische Untersuchung z. B. der Zn-reichen Probe **IrZn16** (jungfräulich IrZn_9 , Synthese: 60 h bei 600 °C) zeigt, daß keine Rückumwandlung in die monokline Phase IrZn_9 stattfindet. Dementsprechend wird in einem zweiten Experiment, das wieder bei Raumtemperatur startet und keine isotherme Wärmebehandlung unterhalb der Umwandlungstemperatur miteinschließt, der Übergang I \rightarrow II nicht beobachtet (Meßsequenz Nr. 2). Schließt das Experiment eine halbstündiges Anlassen der Probe bei 700 °C mit ein, dann beobachtet man den entsprechenden thermischen Effekt der monoklin-kubischen Phasenumwandlung erneut (Meßsequenz Nr. 3), allerdings mit einem deutlich aufgeweiteten Signal.

Die thermoanalytische Untersuchung der Ir-reichen Probe **IrZn17** (jungfräulich $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$) bestätigt die zuvor gemachten Beobachtungen: beim direkten Aufheizen wird die Phasenumwandlung I \rightarrow II nicht beobachtet, ebensowenig beim Abkühlen (Meßsequenz Nr. 1; Aufheiz-/Abkühlrate ± 10 K/min) und auch nicht in der sich direkt anschließenden Wiederholung (Meßsequenz Nr. 2). Zweistündiges bzw. dreistündiges vorheriges Anlassen bei 670 bzw. 680 °C (Meßsequenzen Nr. 3 bzw. 4) führt zu einem deutlich erkennbaren thermischen Effekt, dessen Signalform jedoch immer noch aufgeweitet ist, verglichen mit der Signalform einer jungfräulichen Probe, welche die monokline Phase enthält. Dies illustriert die signifikante kinetische Hemmung des betrachteten monoklin-kubischen Phasenübergangs im festen Zustand (siehe auch Abb. 66). Lediglich in einem Fall konnte die Rückumwandlung in die monokline, bei Raumtemperatur stabile Phase IrZn_9 (Abb. 65; **sb01**, **sb** = Stefan Bruns) beobachtet werden.

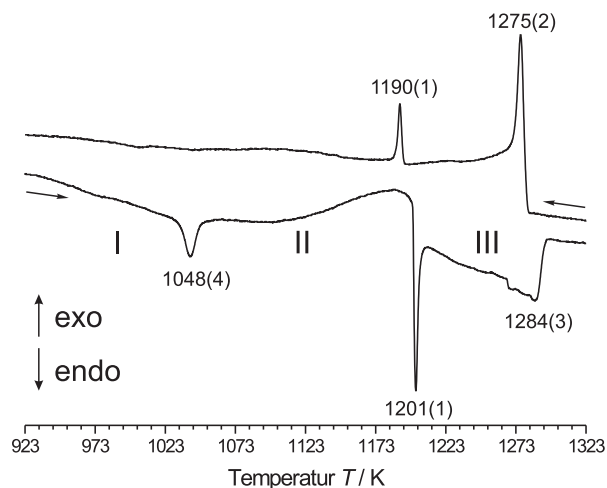


Abb. 64: Rasterkalorimetrische Thermoanalyse der Hochtemperaturphase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (für eine Zn-reiche Probe mit $\chi_{\text{Ir}} = 8,5\%$ der Ausgangsphase IrZn_9). Das Stabilitätsgebiet des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (II) wird nach unten durch das der monoklinen Phase IrZn_9 (I) sowie nach oben durch das einer kubischen Phase vom γ -Messing Typ (III) begrenzt. Der Schmelzvorgang ist bei $1011(3)^\circ\text{C}$ abgeschlossen. Die angegebenen Umwandlungstemperaturen beziehen sich auf die in Tab. 25 aufgeführten Daten, aus denen sie durch Mittelung hervorgegangen sind. Die Kristallisation des IrZn_9 aus dem $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ ist kinetisch gehemmt, so daß während des Abkühlens der Probe kein zu der Phasenumwandlung beim Aufheizen korrespondierendes Umwandlungssignal beobachtet wird (die jeweilige Richtung des Temperaturverlaufs ist hierbei durch Pfeile markiert). Temperaturprogramm: $\text{RT} \rightarrow -40^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 600^\circ\text{C} \rightarrow -10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 1100^\circ\text{C} \rightarrow -10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 600^\circ\text{C} \rightarrow -40^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow \text{RT}$. Numerische Daten zur Thermoanalyse enthält Tab. 25

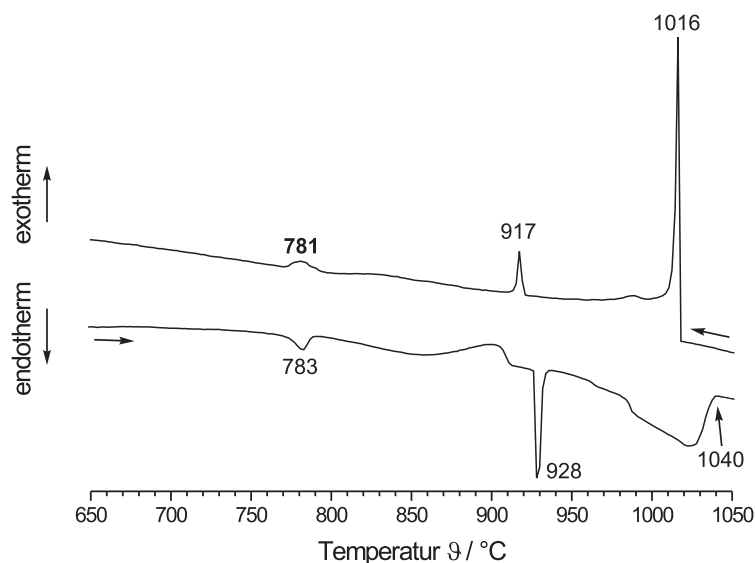


Abb. 65: Differenzrasterkalorimetrie an $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$. Die Rückumwandlung in die monokline, bei Raumtemperatur stabile Phase IrZn_9 ist durch Fettdruck der Temperatur hervorgehoben. (Probe sb01; Temperaturprogramm: $\text{RT} \rightarrow -40^\circ\text{C} \rightarrow 600 \rightarrow -10^\circ\text{C} \rightarrow 1130 \rightarrow -10^\circ\text{C} \rightarrow 600(12\text{h}) \rightarrow -10^\circ\text{C} \rightarrow 1130 \rightarrow -10^\circ\text{C} \rightarrow 600 \rightarrow -40^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, Temperaturen in $^\circ\text{C}$, Aufheiz- und Abkühlraten in $^\circ\text{C}/\text{min}$; zweiter Aufheizzyklus).

Ein entsprechendes Verhalten wurde bei allen weiteren thermoanalytischen Untersuchungen des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ beobachtet. Die pulverdiffraktometrische Untersuchung der in unterschiedlicher Weise thermisch behandelten Proben bestätigte die jeweils vermuteten Phasenumwandlungsschritte. Die Sichtkontrolle der untersuchten Quarzglasampullen ergab, daß diese in keinem Fall äußerlich angegriffen waren und auch nach mehrfachem Zyklisierung transparent blieben. Ferner

Tab. 25: Daten zur Thermoanalyse an Proben des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, die sich in ihrem Ir-Stoffmengenanteil unterscheiden. Anmerkungen und Legende: – = aufgrund der Probenhistorie nicht beobachtet; \times = aufgrund des verwendeten Temperaturprogramms nicht beobachtet; alle Temperaturen ϑ sind in $^{\circ}\text{C}$ angegeben (die Genauigkeit der Temperaturangaben auf zwei Dezimalstellen bezieht sich hierbei auf die zur Mittelung herangezogenen Rohdaten der aufgezeichneten Meßkurven, entspricht aber nicht dem absoluten Fehler der Temperaturmessung. Dieser wird erst nach der Mittelung, aufgrund einer Abschätzung, berücksichtigt, wodurch sich die Angabe auf volle Grade ergibt); m bezeichnet den Bereich, in dem die Probe vollständig aufgeschmolzen ist; Abb. 64 entspricht der ersten Meßsequenz der Zn-reichen Probe IrZn16.

Probe	χ_{Ir}	Sequenz Nr.	I \rightarrow II		II \rightarrow III		m \rightarrow III		III \rightarrow II	
			ϑ_{onset}	ϑ_{top}	ϑ_{onset}	ϑ_{top}	ϑ_{onset}	ϑ_{top}	ϑ_{onset}	ϑ_{top}
IrZn16	0,085	1	759,59	767,56	926,23	928,53	1007,33	1003,24	919,67	917,05
		2	–	–	925,49	927,58	1002,85	1000,92	919,38	916,93
		3	755,46	776,95	925,72	928,25	\times	\times	918,49	915,24
		4	–	–	925,25	927,42	\times	\times	918,37	915,08
		5	764,74	778,67	\times	\times	\times	\times	\times	\times
		$\langle\vartheta\rangle$		774,39		927,95		1002,08		916,08
		$\sigma(\vartheta)$		5,98		0,53		–		1,06
IrZn17	0,110	1	–	–	926,06	927,81	\times	\times	919,21	917,21
		2	–	–	926,41	928,18	\times	\times	919,26	917,17
		3	751,97	773,92	926,41	928,34	\times	\times	919,26	916,99
		4	754,27	775,90	926,69	928,61	\times	\times	919,10	916,87
		$\langle\vartheta\rangle$		774,91		928,23		–		917,06
		$\sigma(\vartheta)$		–		0,33		–		0,16
Angabe auf volle Grade (gemittelt für beide Proben)				775(4)		928(1)		1002(2)		917(1)

wurde in keinem Fall eine Reaktion der Probe mit dem Tiegel beobachtet. Sofern die dazu notwendigen Temperaturen überschritten worden waren, fand sich die Probe als aufgeschmolzener, kugelförmiger, silberglänzender, sowie frei beweglicher Regulus. In seltenen Fällen konnte die Neubildung von einzelnen gekappt tetraedrischen Kristallen ($\varnothing \approx 100 \mu\text{m}$) beobachtet werden.

Die Umwandlung in monoklin kristallisierendes IrZn_9 ist kinetisch gehemmt und wird bei einer Abkühlrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nicht beobachtet. Es zeigt sich vielmehr, daß selbst ein mehrstündiges Anlassen einer durch Abschrecken erhaltenen Probe des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ bei Temperaturen deutlich unterhalb des Umwandlungspunktes und vermeintlich ausreichend oberhalb der thermodynamischen Aktivierungsbarriere für eine Umwandlung im festen Zustand eine solche Umwandlung nur eingeschränkt stattfindet. Wird eine solchermaßen wärmebehandelte Probe anschließend erneut erhitzt, beobachtet man statt einer glatten Aufheizkurve bis zum Phasenumwandlungspunkt vielmehr eine Vielzahl kleinerer endothermer Effekte bei im Einzelnen wenig reproduzierbaren Temperaturen. Die einzelnen Signale werden im Sinne partieller struktureller Umwandlungen interpretiert, besonders bemerkenswert hierbei ist, daß die Umwandlung mit einem exothermen Effekt beginnt (bei 720°C), als ob zunächst Gitterdefekte unter Freisetzung von Energie aushei-

len.⁵⁰ Erst nach einer auf 2 d ausgedehnten Wärmebehandlung bei 650 °C findet die Kette der während des Aufheizvorgangs auftretenden Phasenumwandlungen I → II → III wie, ausgehend für eine jungfräuliche Probe des IrZn₉ (IrZn16), zuvor beschrieben statt.

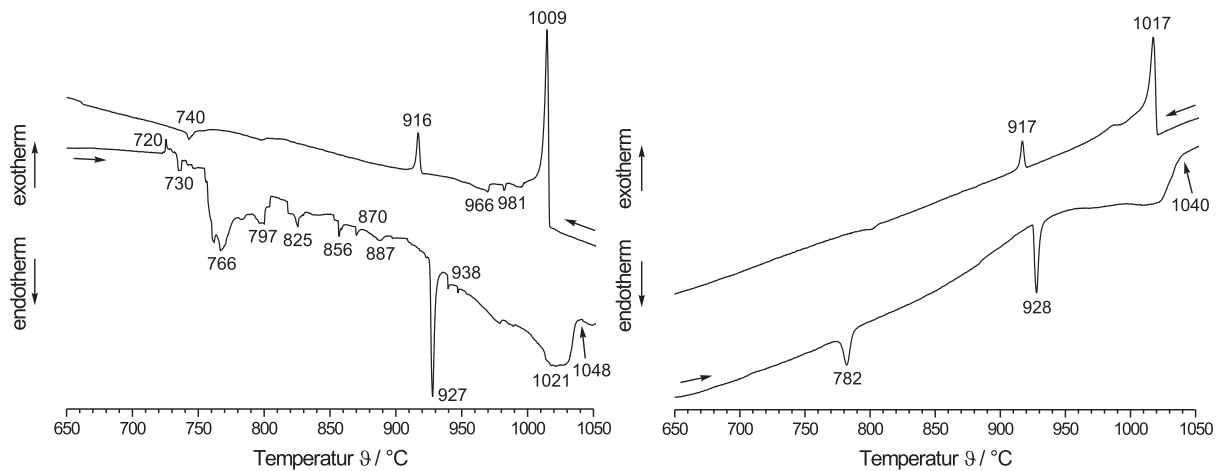


Abb. 66: Differenzrasterkalorimetrie an Ir_{7+7δ}Zn_{97-11δ} (Probe tg01). Die linke Abbildung zeigt das Thermogramm einer Probe des Ir_{7+7δ}Zn_{97-11δ} nach unvollständiger Umwandlung der Hoch- in die Tieftemperaturphase (durch zu kurzes Anlassen der Probe bei 600 °C bedingt). Die rechte Seite zeigt das Thermogramm derselben Probe nach längerer Wärmebehandlung (2 d bei 650 °C). Die Umwandlung verläuft hier entsprechend dem in Abb. 64 gezeigten Fall.

13.1.4 Elektrische Leitfähigkeit

Dem allgemeinen Trend folgend handelt es sich bei Ir_{7+7δ}Zn_{97-11δ} um einen mäßigen metallischen Leiter. Der spezifische Widerstand ρ steigt im Intervall von 12 K ($\rho = 1,25 \text{ m}\Omega \text{ cm}$) bis 293 K ($\rho = 1,85 \text{ m}\Omega \text{ cm}$) mit annähernd linearer Temperaturcharakteristik kontinuierlich an (Abb. 67 unten). Der spezifische Widerstand des Ir_{7+7δ}Zn_{97-11δ} ist damit um etwa drei Größenordnungen größer, als der von metallischem Zn ($\rho(293 \text{ K}) = 5,8 \mu\Omega \text{ cm}$). Der während des Aufheizvorgangs aufgezeichnete Kurvenverlauf des spezifischen Widerstandes ist im vorliegenden Fall des Ir_{7+7δ}Zn_{97-11δ} durch eine Anomalie gekennzeichnet, die reproduzierbar bei Temperaturen um 35 K beobachtet werden kann (siehe Abb. 67). Ob es sich hierbei um eine substanz- bzw. probenspezifische Eigenschaft handelt, oder um ein Artefakt der verwendeten Meßapparatur konnte auf Grundlage der vorliegenden Daten bisher nicht geklärt werden.

13.1.5 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der Zn-reichen, messingartigen Phasen Ir_{7+7δ}Zn_{97-11δ} werden vom Diamagnetismus der Rumpfelektronen dominiert (negatives Vorzeichen der magnetischen Suszeptibilität). Proben der nominellen Zusammensetzung Ir₈Zn₉₂, Ir₁₀Zn₉₀ und Ir₁₁Zn₈₉ besitzen molare magnetische Suszeptibilitäten von $\chi_{\text{mol}} = -3,41(1)$, $-3,18(1)$ und $-2,98(3) \times$

⁵⁰Einen ähnlichen Effekt kennt man vom Graphit, welcher als Moderators substanz in Kernreaktoren Verwendung findet, durch den Neutronenbeschuss strukturelle Defekte anhäuft und regelmäßig ausgeheizt werden muß, um ein unkontrolliertes Freiwerden der in den Defekten gespeicherten Energie zu verhindern (Wigner-Effekt bzw. Energie, Windscale-Atomunfall).

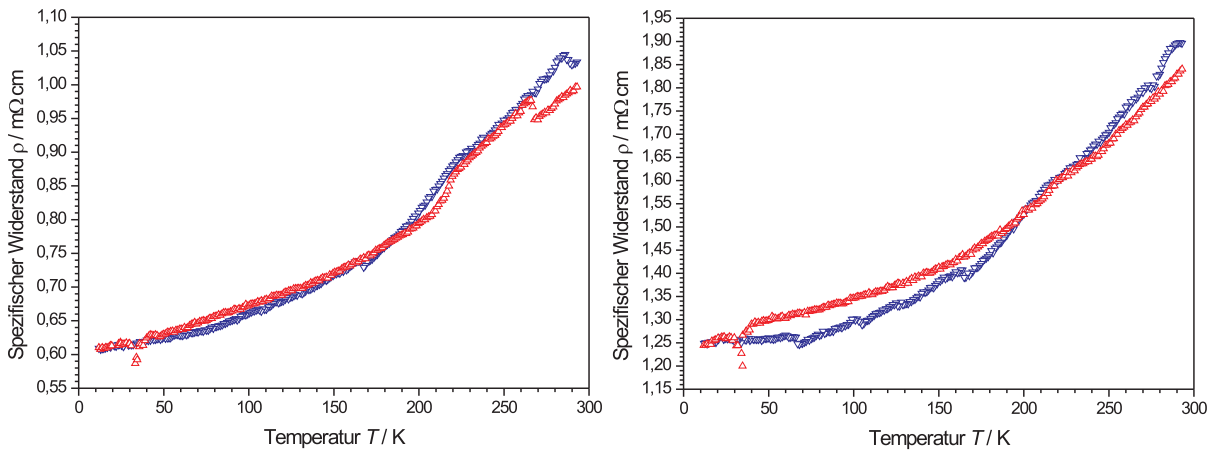


Abb. 67: Temperaturabhängigkeiten des spezifischen Widerstandes ρ des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ für unterschiedliche Balkenpresslinge ($\chi_{\text{Ir}} = 10\%$; gleiche Proben wie für die Messung der magnetischen Eigenschaften). Format der Balkenpresslinge: Höhe \times Breite \times Länge (in mm) = $0,2 \times 2 \times 4$ (links) bzw. $0,4 \times 2 \times 6$ (rechts; Höhe \times Breite = Querschnittsfläche); Temperaturbereich: $12 < T/\text{K} < 293$; Schrittweite: 1 K; Meßstrom: 10 mA. Abkühlkurven in blau (∇), Aufheizkurven in rot (Δ). Obwohl die absoluten Werte des spezifischen Widerstandes von Messung zu Messung Schwankungen unterliegen, ist die Temperaturcharakteristik in beiden Fällen gleichartig ausgeprägt.

$10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Der Trend zu betragsmäßig kleineren Werten der Suszeptibilitäten mit zunehmendem Ir-Gehalt, d. h. zu geringer werdenden diamagnetischen Beiträgen zur Gesamtmagnetisierung, setzt sich für die benachbarte γ -Messingphase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ mit einer molaren magnetischen Suszeptibilität von $\chi_{\text{mol}} = -0,55(1) \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ fort, wobei hier die diamagnetischen Beiträge der Rumpfelektronen bereits nahezu durch die *Pauli*-paramagnetischen der Leitungselektronen kompensiert werden. Eine vergleichende Analyse der magnetischen Eigenschaften binärer Ir–Zn-Phasen findet sich in Abschnitt 9.5.

13.1.6 Morphologische Analyse der beobachtbaren Kristallformen

Unter den Zn-reichen Phasen bildet vor allem das $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ idiomorphe Kristalle aus. Die Grundform der Kristalle ist die eines eckengekappten Tetraeders, häufig mit isometrischem Habitus (Abb. 68).

Die Vielfalt der Flächen gestattet eine unabhängige Prüfung der Gitterzentrierung und des Raumgruppentyps anhand der beobachteten makroskopischen Kristallform und auf Grundlage des durch *Donnay* und *Harker* entwickelten Konzeptes des *morphologischen Aspektes*.^[423] Dieses stellt eine Weiterentwicklung eines von *Friedel* und *Bravais* beschriebenen Prinzipes dar, nachdem eine Korrespondenz zwischen verschiedenen Gittertypen, die sich in ihrer Zentrierung unterscheiden, und der Rangfolge der an einem Kristall beobachteten Kristallformen besteht (über den Zusammenhang, daß solche Flächen eines Kristalls morphologisch bedeutsam sind, die sich durch eine hohe Besetzungsdichte auszeichnen und das die Besetzungsdichte infolge zusätzlich vorhandener Gittertranslationen effektiv reduziert wird; siehe [68], Abschnitt 1.9.4. – „Korrespondenz zwischen Struktur und Habitus“ und [424, 425] für allgemeine Einführungen in die Thematik, außerdem [426–428] für weitere Arbeiten von *Donnay* und *Harker*, sowie [429, 430] für konzeptionell weiterführende, z. T. neuere Arbeiten anderer Autoren auf diesem Gebiet). Eine praktische Erläuterung gibt Tab. 26 für Kristalle des kubischen Systems.

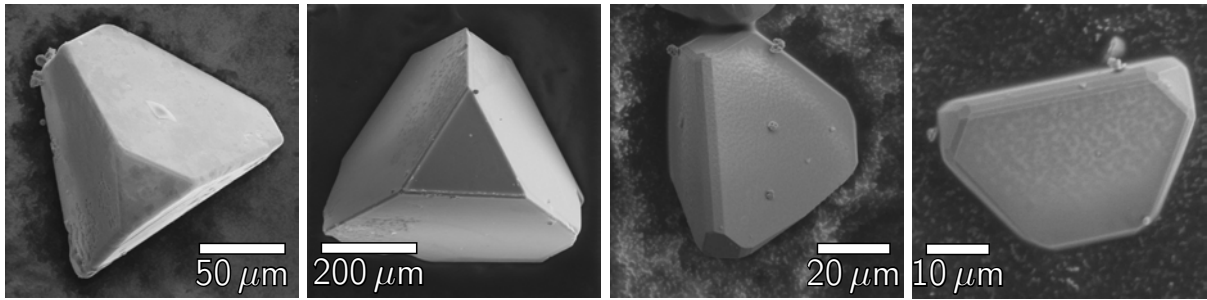
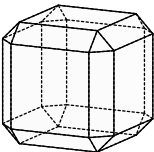
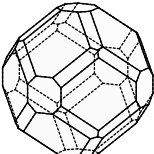
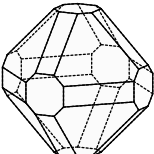


Abb. 68: Kristalle des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ mit gekappt tetraedrischer Kristallgestalt (z. T. sind einzelne Tetraeder-
spitzen ausgebildet) und isometrischem Habitus. Abgebildet sind Kristalle mit idealer, gekappt tetraedrischer
Kristallform (Kristalle links von der Mitte) bzw. solche mit zusätzlich vorhandener, vielfacher Facettierung ent-
lang der Polyederkanten (Kristalle rechts von der Mitte). Vereinzelt sind idiomorphe Kristalle bis zu einer Größe
von $\approx 0,6$ mm (zweiter Kristall von links) auffindbar. Die vielfach facettierten Kristalle sind zumeist, aber nicht
zwangsläufig (vgl. Abb. 70), kleiner als die gezeigten Kristallindividuen mit idealer, gekappt tetraedrischer Kris-
tallform. Dies korrespondiert mit der kristallographischen Erwartung, nachdem gering ausgeprägte Kristallflächen
von nachrangiger morphologischer Bedeutung sind und im Laufe des Wachstumsprozeß zu größeren Kristallen,
aufgrund ihrer höheren Wachstumsgeschwindigkeit, verschwinden (vgl. [68]).

Tab. 26: Rangordnung der Kristallformen für kubisch primitive, innen- und flächenzentrierte Gitter. Die Rangord-
nung zeigt die drei wichtigsten Formen; von links nach rechts in abnehmender Bedeutung. Die Polyedergrundform
ergibt sich jeweils aus dem ersten Flächensymbol.

Zentrierung	Rangordnung der Formen	Polyedergrundform	Beispiel
P	$\{100\} > \{110\} > \{111\}$	Würfel	
I	$\{110\} > \{100\} > \{211\}$	Rhombendodekaeder	
F	$\{111\} > \{100\} > \{110\}$	Oktaeder	

Die durch die Zentrierung zusätzlich vorhandene Translationssymmetrie wirkt sich auf diese Weise direkt auf die beobachtbare Rangordnung der Kristallformen aus. Dies gilt gleichermaßen für Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen (d. h. Translationskomponenten enthaltende Symmetrieelemente) und damit auch für verschiedene Raumgruppentypen, die in Kristallsystem und Zentrierung sonst übereinstimmen. Bestimmte Kristallformen werden durch die Anwesenheit dieser translationshaltigen Symmetrieelemente in der Raumgruppe „ausgelöscht“ (d. h. ihre morphologische Wichtigkeit wird in einem Maße verringert, daß andere Kristallformen zuvor ausgebildet

werden; vgl. hierzu auch die Diskussion in Abschnitt 18.2.1), so daß eine Analogie zwischen der Auslöschung von Reflexen im reziproken Raum und der Auslöschung von Flächen im Realraum existiert (Beugungssymbol \cong Morphologischer Aspekt). *Donnay* und *Harker* haben die möglichen morphologischen Aspekte untersucht und nach Kristallsystemen geordnet tabelliert, sowie die Rangfolge der kubischen Kristallformen in Abhängigkeit derselben abgeleitet. Unter günstigen Umständen, nämlich für flächenreiche, idiomorphe Kristalle, ist damit eine Bestimmung der Raumgruppensymmetrie aus der makroskopischen Kristallgestalt möglich – den ausgeprägten Kristallformen und ihrer Rangfolge entsprechend.

Die Rangfolge der Kristallformen für die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (Morphologischer Aspekt F^{***}) ist nach *Donnay* und *Harker*^[431] durch

$$\{111\} > \{100\} > \{110\} > \{311\} > \{331\} > \{210\} > \{211\} > \dots \quad (13.1.1)$$

gegeben, was der Rangfolge der an idiomorphen Kristallen des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ beobachteten Rangfolge der Kristallformen entspricht (Abb. 69, 70 und 71 sowie Tab. 27).

Tab. 27: An $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ beobachtete Kristallformen $\{hkl\}$, ihrer Multiplizität M und jeweiligen Gewichtung, ausgedrückt durch den in Richtung des Flächennormalenvektors bestimmten Abstand der zur Form gehörigen Kristallflächen vom Mittelpunkt des Kristalls (– = nicht beobachtet).

Kristall (Abb.) ↓	Form → $M \rightarrow$	$\{111\}$ 4	$\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 4	$\{100\}$ 6	$\{110\}$ 12	$\{311\}$ 12	$\{\bar{3}\bar{1}\bar{1}\}$ 12	$\{331\}$ 12	$\{\bar{3}\bar{3}\bar{1}\}$ 12	$\{210\}$ 24	$\{211\}$ 12	$\{\bar{2}\bar{1}\bar{1}\}$ 12
69, oben		1	$5/3 = 1,\bar{6}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–
69, unten		1	1,80	0,88	1,36	–	–	–	–	–	–	–
70, links		1	2,260	0,915	1,605	2,765	4,030	4,194	5,452	2,487	1,871	3,130

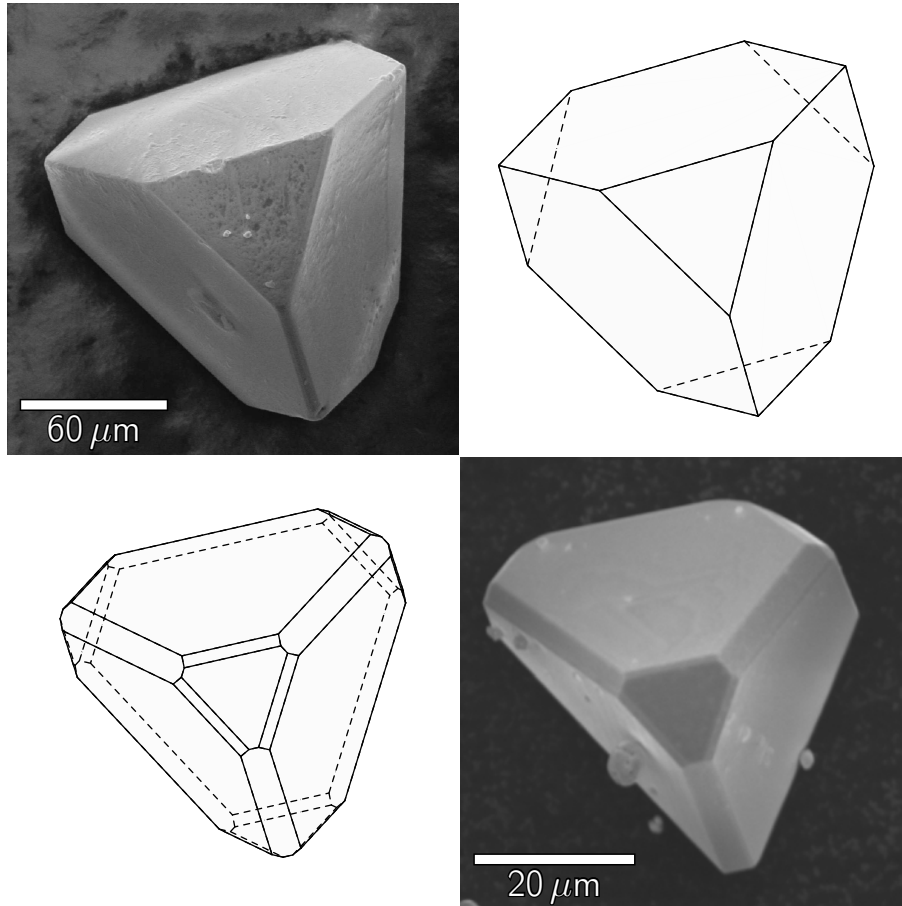


Abb. 69: Kristalle des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ mit unterschiedlicher Tracht bei etwa isometrischem Habitus. Abgebildet sind jeweils die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls neben der entsprechenden Zeichnung der idealisierten Tracht: Kristall mit den Formen $\{111\}$ und $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ (Kristall wh3m, jg03; oben); Kristall mit den Formen $\{111\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\{100\}$ und $\{110\}$ (tg01; unten).

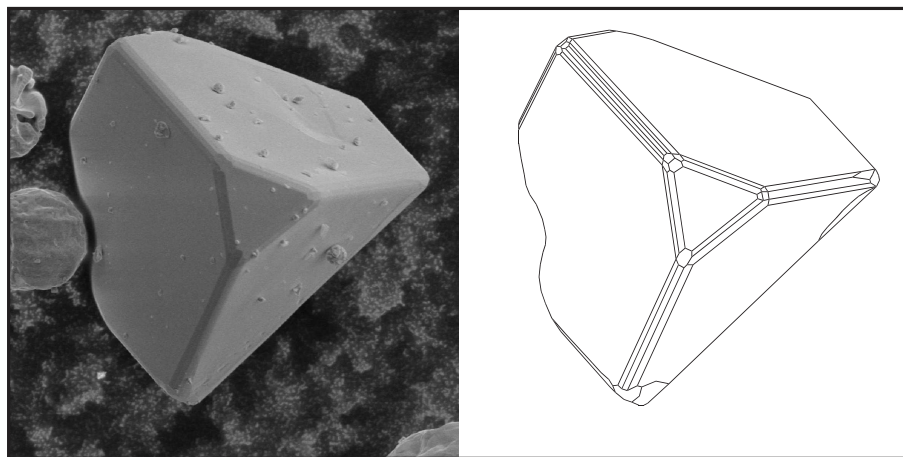


Abb. 70: Vielfach facettierter Einkristall des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (links; Bildbreite $153\mu\text{m}$, tg01) und Skizze der Flächenentwicklung desselben Kristalls (rechts).

Insbesondere die Modellierung des Abb. 70 gezeigten, vielfach facettierten Kristalls gelingt mit den in Gl. (13.1.1) aufgelisteten Kristallformen, wobei die Nichtäquivalenz der Formen $\{111\} \not\cong \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ unter der Punktgruppe (Kristallklasse) $\bar{4}3m$ bei den davon betroffenen Formen zu einer Aufspaltung führt, die bei der Modellierung berücksichtigt wurde (Es ergeben sich im einzelnen: $\{111\} = (111) + (\bar{1}\bar{1}1) + (\bar{1}1\bar{1}) + (1\bar{1}\bar{1})$ mit gerader Anzahl negativer Indizes, sowie nach Inversion aller Vorzeichen $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\} = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + (11\bar{1}) + (1\bar{1}1) + (\bar{1}11)$ mit ungerader Anzahl negativer Indizes). Das Resultat der Modellierung zeigt Abb. 71.

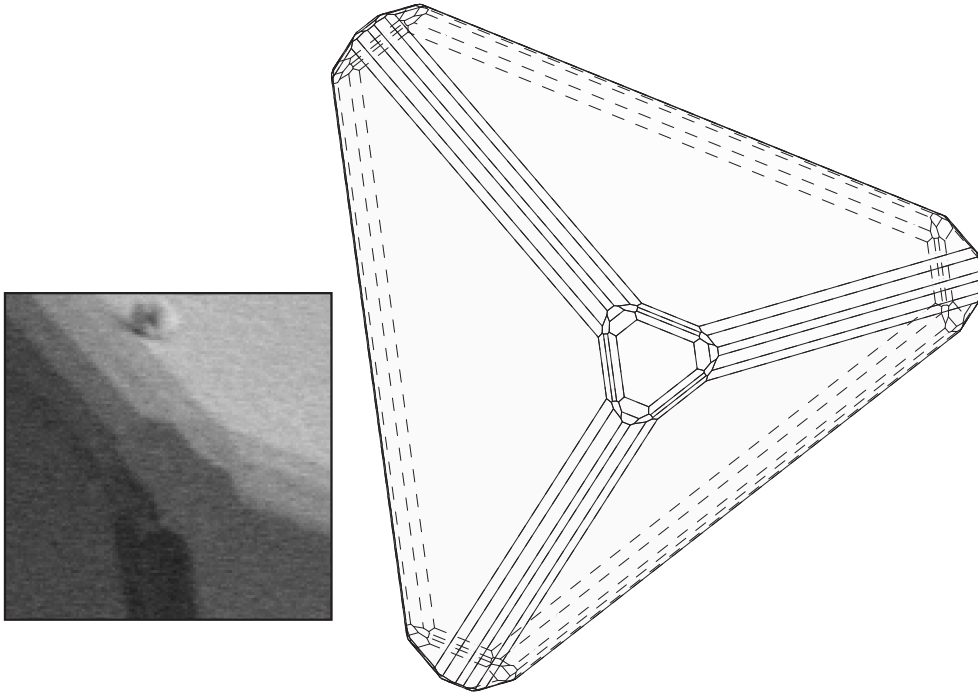


Abb. 71: Modellierung des in Abb. 70 abgebildeten vielfach facettierten Einkristalls des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ entsprechend der in Tab. 27 aufgelisteten gewichteten Kristallformen. Der Ausschnitt zeigt Details der Facettierung des in Abb. 70 gezeigten Kristalls. Die abgebildete Zeichnung des Kristalls, sowie die entsprechenden Zeichnungen in Abb. 69, wurden mit dem Mathematica-Paket *Crystal.m* erstellt (kostenlos über <http://www.joerg-enderlein.de/research/resources/crystallography/drawing-crystal-shapes.html> zu beziehen). Die Zuordnung der zu den Kristallflächen gehörigen *Miller*-Indizes, entsprechend den in Tab. 27 aufgelisteten Flächensymbolen, kann mithilfe der Komplikationsregel (siehe [68]) erfolgen; aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde jedoch in der abgebildeten Zeichnung auf die Angabe der Flächenindizes verzichtet.

13.2 Struktur-Zusammensetzungsbeziehungen der partiell fehlgeordneten *Hume-Rothery* Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$

13.2.1 Metrik, Symmetrie und Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$

Metrik und Symmetrie des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ Die Zn-reiche Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ ($0, 31 \leq \delta \leq 0, 58$) kristallisiert in der azentrischen, kubischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit einer Gitterkonstanten, die Messungen an mehreren Einkristallen zufolge, trotz des ausgedehnten, sich über den Intervall

$$8,9(2) \leq \chi_{\text{Ir}}/\% \leq 10,9(2)$$

erstreckenden Homogenitätsgebietes, nur geringfügig variiert:

$$1821,4(2) \leq a/\text{pm} \leq 1822,4(2).$$

Die Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an unterschiedlich zusammengesetzten Proben sind in Tab. 28 zusammengefasst, die technischen Details einer repräsentativen Profilanpassung enthält Tab. 30, die dazugehörige Abbildung zeigt Abb. 72.

Tab. 28: Aus *Rietveld*-Verfeinerungen an Pulverdaten bestimmte Gitterparameter des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (der Verfeinerung lag jeweils das am Kristall wh2mm ermittelte Strukturmodell zugrunde; χ_{Ir} (nom.) = nomineller Ir-Stoffmengenanteil).

Probe	χ_{Ir} (nom.)	a/pm	$R_{\text{P}}/\%$	$R_{\text{B}}/\%$
irzn20	0,05	1822,56(4)	8,00	3,29
pb12	0,05	1822,57(5)	11,29	6,88
irzn08	0,06	1823,38(8)	7,39	7,84
irzn02	0,08	1823,61(5)	17,76	13,32
irzn04	0,10	1824,41(4)	13,07	12,21
lx08	0,10	1824,56(3)	4,21	4,00

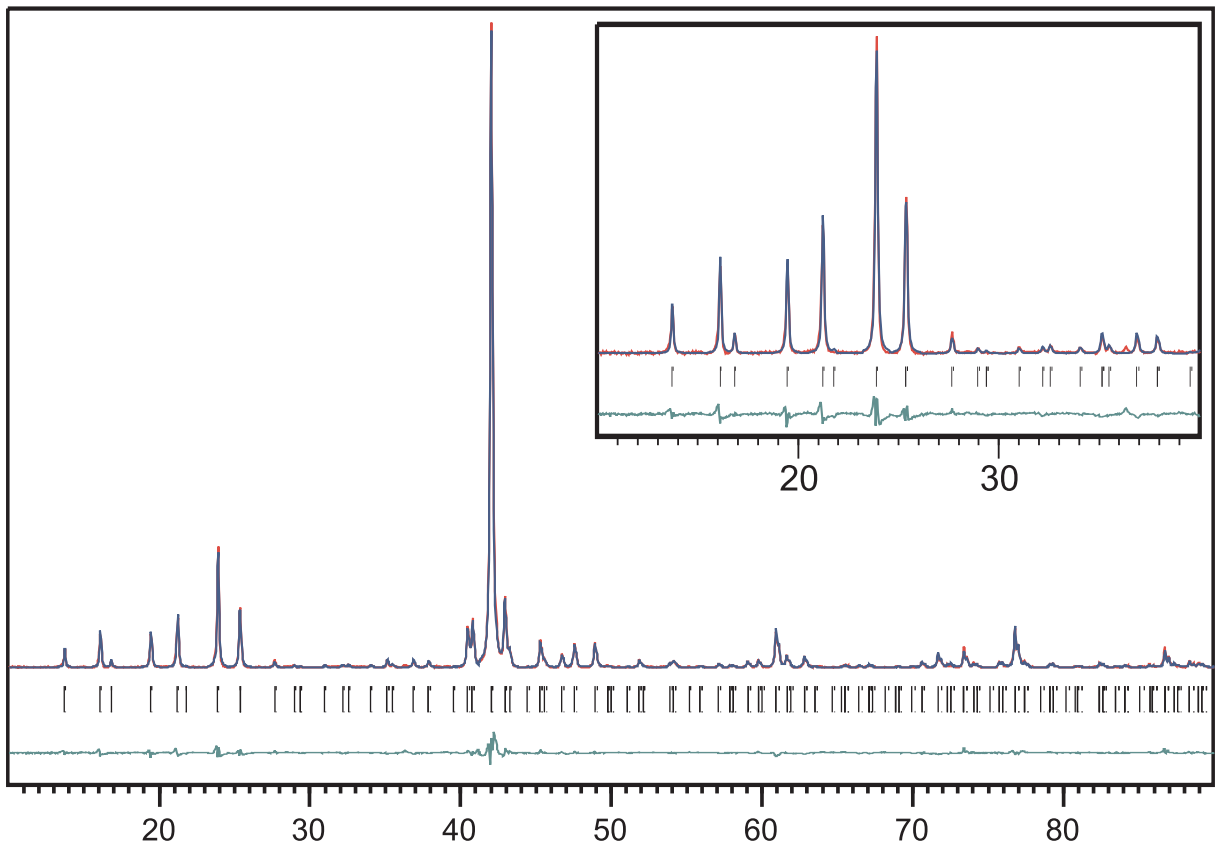


Abb. 72: *Rietveld*-Verfeinerung an Pulverdaten des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (pb12). Aufgetragen sind die relativen Intensitäten I_{rel} gegen den Beugungswinkel 2θ im Intervall $10 < 2\theta / ^\circ < 100$ (Ausschnittsvergrößerung: $10 < 2\theta / ^\circ < 40$). Abgebildet sind das gemessene (rot) und berechnete (blau) Diffraktogramm, sowie die Differenzkurve (grün) und die Markierungen (senkrechte Striche) der *Bragg*-Orte.

An einzelnen Kristallen am Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) gemessene Gitterparameter stimmen mit den an Pulvern bestimmten überein (Tab. 29).

Die Elementarzelle umfasst 403 bis 406 Atome, wobei sich der Elementarzellinhalt mit steigendem Ir-Gehalt verringert (*Pearson* Symbol cF 406–403 bezogen auf die vorgefundene Lagenbe-

Tab. 29: Am Vierkreisdiffraktometer an Einkristallen bestimmte Gitterparameter des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (25 intensitätsstarke, gleichmäßig im reziproken Raum verteilte Reflexe, vierfache Positionsbestimmung). Die angegebene Zusammensetzung entspricht der mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmten (vgl. Tab. 31).

Kristall	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	a/pm	$V/10^6 \text{ pm}^3$
wh15m	8,96	1821,4(2)	6042(1)
wh3m	9,47	1822,4(3)	6052(2)
wh2mm	10,92	1822,4(2)	6052(1)

setzung, einschließlich der teilbesetzten Punktlagen, bzw. cF 416–400 bei hypothetisch vollständiger Besetzung aller Punktlagen, jeweils auf den Homogenitätsbereich der Phase bezogen⁵¹). Dem entsprechen bis zu 20 kristallographisch unabhängige Lagen in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur, wobei sich ein Teil der Lagen aus der Notwendigkeit ergibt, vielfältige Fehlordnungsphänomene (Splitlagen und Teilbesetzungen) modellieren zu müssen, um ein zufriedenstellendes Strukturmodell zu entwickeln.

$\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ als Überstrukturvariante des γ -Messings Die Struktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ lässt sich metrisch von der des γ -Messing Typs ableiten, der im Ir–Zn-System durch die Phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ vertreten ist. Es gelten die folgenden metrischen Beziehungen (mit a und V dem Gitterparameter und Volumen des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, sowie β und γ Kennzeichen der β - und γ -Messing Phasen, $a_\gamma = 3 a_\beta$):

$$a = 2 a_\gamma = 6 a_\beta \quad (13.2.1)$$

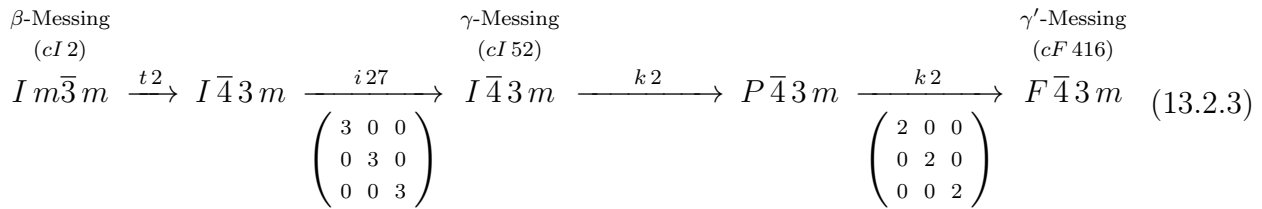
$$V = 8 V_\gamma = 216 V_\beta \quad (13.2.2)$$

⁵¹Der Strich zwischen der jeweiligen Anzahl der Atome in der Elementarzelle dient hier zur Kennzeichnung eines Intervalls und ist nicht mit einer auf *Parthé* zurückgehenden Notation zur Kennzeichnung teilbesetzter Strukturen zu verwechseln, bei der die Differenz zum Elementarzellinhalt der vollbesetzten Struktur symbolisiert wird: auf den konkreten Fall angewendet entspräche dem cF 416–10 bzw. cF 416–13.

Tab. 30: Kristallographische und technische Details der *Rietveld*-Verfeinerung des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$.

<i>Messbedingungen</i>		
Probe		pb12
Diffraktometer; Generator Einstellungen	X'Pert MPD; 40 kV, 40 mA	
Divergenzblende/ $^{\circ}$		1,000
Empfangsblende/mm		0,500
Messbereich, Schrittweite (2θ)/ $^{\circ}$		10–90, 0,040
Messzeit pro Schritt/s		27
Messweise		kontinuierlich
Strahlung; Sekundärmonochromator		Cu-K α ; Graphit
<i>Globale Parameter</i>		
Anzahl Variable		56
Nullpunktverschiebung		–0,0208(9)
Typ der Profildfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung	nach Korrektur verfeinert als Polynomfunktion sechsten Grades	
<i>Strukturdaten</i>		
Raumgruppe (Nr.)		$F\bar{4}3m$ (216)
a /pm		1822,56(4)
$V/10^6$ pm 3		6054,012
Formeleinheit; Anzahl der Formeleinheiten Z		$\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$; 4
Molmasse/g mol $^{-1}$		32397,04
Röntgenographische Dichte ρ_X /g cm $^{-3}$		8,88
<i>Profilparameter</i>		
Untergrundparameter Nr. 1		621,2(7)
Untergrundparameter Nr. 2		–8,9(5)
Untergrundparameter Nr. 3		0,4(2)
Untergrundparameter Nr. 4		–0,007(3)
Untergrundparameter Nr. 5		0,00004(2)
Signalbreitenkoeffizient U		–0,032(5)
Signalbreitenkoeffizient V		0,051(5)
Signalbreitenkoeffizient W		0,003(1)
Signalformparameter		0,97(2)
Asymmetrieparameter		0,03(2)
<i>Residualwerte</i>		
R_e /%		2,480
R_p /%		7,996
R_{wp} /%		11,067
R_B /%		3,288
GOF		19,907
d -Statistik		0,580

$\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ kann demnach als achtfache bzw. 216-fache Überstrukturvariante der γ - bzw. β -Messing Phase aufgefasst werden. Die metrischen Beziehungen lassen sich innerhalb eines formalen Gruppe-Untergruppe Stammbaums erklären, in dem kubisch innenzentriert kristallisierendes β -Messing den Aristotyp und γ -Messing einen intermediär auftretenden Strukturtyp darstellt:



Die Atomkoordinaten in der Überstrukturelementarzelle, die sich aus der Entwicklung der Punktlagen infolge der Symmetrierniedrigung ergeben, sind im vorliegenden Fall besonders einfach zu berechnen, da die zellvergrößernden Schritte einfach aus einer Vervielfachung der ursprünglichen Gitterparameter bestehen.

Die technischen und kristallographischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse, sowie Tabellen zu den Atomkoordinaten und äquivalenten bzw. anisotropen Auslenkungsparametern für fünf Kristalle verschiedener Zusammensetzung sind auf den folgenden Seiten wiedergegeben.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß die in [432] veröffentlichten Kristallstrukturdaten die falsche absolute Struktur repräsentieren. Die im folgenden angegebenen Strukturdaten wurden diesbezüglich korrigiert (durch Inversion aller Atomkoordinaten (Einfügen einer MOVE 1 1 1 -1-Befehlszeile in SHELXL) und Neuverfeinerung der invertierten Struktur). Die technischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse wurden außerdem um die Angabe des Parameters der absoluten Struktur (*Flack*) erweitert. Die Verfeinerung erfolgte über die TWIN und BASF Befehlszeilen des SHELXL-Programms. Der Parameter der absoluten Struktur verfeinerte sich in beinahe allen Fällen zu $x \approx 0$, d.h. der Anteil der invertierten Struktur am Beugungsbild fällt nur gering aus oder ist erst gar nicht vorhanden. Durch die Neuverfeinerungen haben sich auch die Gütefaktoren noch einmal leicht verbessert, sowie andere verfeinerte Größen geringfügig verändert, so daß die hier berichteten Zahlenwerte nicht mehr exakt mit den in [432] übereinstimmen.

Tab. 31: Kristallographische und technische Daten der Einkristallstrukturanalysen des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$.

Kristall	wh15m	wh3m	wh2mm	whgekt	wh8mm
Chemische Formel	$\text{Ir}_{36,42(3)}\text{Zn}_{369,86(9)}$	$\text{Ir}_{38,42(3)}\text{Zn}_{367,2(2)}$	$\text{Ir}_{44,00(1)}\text{Zn}_{358,92(5)}$	$\text{Ir}_{44,57(2)}\text{Zn}_{358,12(7)}$	$\text{Ir}_{44,66(2)}\text{Zn}_{357,57(7)}$
χ_{Ir} ; $\delta(\chi_{\text{Ir}})$	0,0896; 0,316	0,0947; 0,386	0,1092; 0,586	0,1107; 0,606	0,1110; 0,611
Kristallsystem; Raumgruppentyp; Z			kubisch; $F\bar{4}3m$ (Nr. 216); 4		
<i>Pearson</i> Symbol	<i>cF</i> 406,3	<i>cF</i> 405,6	<i>cF</i> 402,9	<i>cF</i> 402,7	<i>cF</i> 402,2
a (pm) ^[a]	1821,4(2)	1822,4(3)	1822,4(2)	1822,83(11)	1822,83(11)
V (10^6 pm ³)	6042,4(13)	6052,5(18)	6052,0(13)	6056,7(6)	6056,7(6)
Molmasse/g mol ⁻¹	7615,06	7741,89	7932,13	7932,13	8058,96
ρ_x (g cm ⁻³); μ (mm ⁻¹)	8,371; 54,120	8,496; 55,830	8,706; 58,536	8,699; 58,490	8,838; 60,289
Kristallfarbe/-glanz/-form/-habitus	silberfarben, metallisch glänzend, ecken-/kantengekappt tetraedrisch, tafelig/isometrischer Habitus				
Kristallgröße (mm ³)	0,09 × 0,16 × 0,07	0,12 × 0,12 × 0,11	0,15 × 0,26 × 0,10	0,09 × 0,10 × 0,10	0,08 × 0,08 × 0,10
Diffraktometer; Strahlung; Monochromator; T/K	IPDS (Stoe & Cie.); Mo-K α ; Graphit; 293(2)				
Abstand Kristall-IP/mm; Belichtungszeit/min	50; 10	40; 10	40; 15	40; 4	40; 15
$\phi_{\text{min}} - \phi_{\text{max}}/^\circ$; $\Delta\phi/^\circ$	0-256; 1	0-183; 1	0-197; 1	0-160; 1	0-190; 1
<i>Miller</i> -Index Bereich	$-25 \leq h \leq 25$	$-27 \leq h \leq 27$	$-26 \leq h \leq 27$	$-27 \leq h \leq 27$	$-24 \leq h \leq 27$
	$-25 \leq k \leq 25$	$-27 \leq k \leq 24$	$-27 \leq k \leq 26$	$-27 \leq k \leq 27$	$-27 \leq k \leq 27$
	$-25 \leq l \leq 25$	$-27 \leq l \leq 27$	$-27 \leq l \leq 27$	$-27 \leq l \leq 27$	$-27 \leq l \leq 27$
Anzahl gemessener Reflexe	23303	20403	21900	17645	21365
Vollständigkeit des Datensatzes; $2\theta_{\text{max}}/^\circ$	99,4; 60,76	99,5; 66,18	99,5; 65,94	99,7; 65,78	99,4; 66,16
Datenreduktion/Absorptionskorrektur	IPDS-Software [238], X-RED [239]/numerisch nach Kristallflächenindizierung, X-SHAPE [240]				
min./max. Transmission	0,0275 / 0,0998	0,0269 / 0,0884	0,0087 / 0,0656	0,0234 / 0,0941	0,0603 / 0,1463
Anzahl unabhängiger Reflexe nach Mittelung; R_{int}	951; 0,0739	1185; 0,0761	1179; 0,0926	1168; 0,1299	1187; 0,1213
Strukturlösung/-verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS-97)/Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix (SHELXL-97) [241]				
Anzahl verwendeter Reflexe	951	1185	1179	1168	1187
davon beobachtet ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	940	1116	1135	952	1132
Anzahl Parameter	84	92	77	77	77
$R_1(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0426	0,0457	0,0270	0,0319	0,0447
$R_1(F)$ (alle Daten)	0,0428	0,0489	0,0283	0,0475	0,0464
Gewichtungsfaktor	0,0610	0,0568	0,0274	0,0260	0,0935
$wR_2(F^2)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,1231	0,1154	0,0611	0,0566	0,1167
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0,1232	0,1168	0,0613	0,0601	0,1178
Goodness of Fit (F^2)	1,820	1,557	1,414	0,923	1,069
Parameter der absoluten Struktur x	0,13(2)	0,04(3)	0,066(14)	0,00(2)	0,02(2)
Extinktionskoeffizient	0,000039(11)	0,000056(8)	0,000065(6)	0,000116(5)	0,000118(14)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}/\Delta\rho_{\text{max.}}$ (10^{-6} e pm ⁻³)	-2,687 / 3,736	-2,715 / 4,035	-2,017 / 1,926	-1,567 / 1,883	-4,026 / 6,083

Tab. 32: Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (Cluster 1). Von oben nach unten sind jeweils die Werte der Kristalle wh15m, wh3m, wh2mm, whgekt und wh8mm eingetragen. Die Angabe der Auslenkungsparameter erfolgt in pm^2 .

Atom	Lage	x	y	z	f	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}
Zn11	16e IT	0,94689(12)	x	x	1	96(8)	96(8)	96(8)	45(8)	45(8)	45(8)	96(8)
		0,94703(13)				131(7)	131(7)	131(7)	51(8)	51(8)	51(8)	131(7)
		0,94705(7)				126(4)	126(4)	126(4)	60(4)	60(4)	60(4)	126(4)
		0,94706(11)				133(6)	133(6)	133(6)	67(7)	67(7)	67(7)	133(6)
		0,94701(11)				149(6)	149(6)	149(6)	50(6)	50(6)	50(6)	149(6)
Ir12	16e OT	0,08650(4)	x	x	1	37(3)	37(3)	37(3)	-3(2)	-3(2)	-3(2)	37(3)
		0,08666(3)				56(2)	56(2)	56(2)	-9(2)	-9(2)	-9(2)	56(2)
		0,086850(19)				42(1)	42(1)	42(1)	-5(1)	-5(1)	-5(1)	42,4(12)
		0,08687(3)				49(2)	49(2)	49(2)	-2(2)	-2(2)	-2(2)	48,5(19)
		0,08680(3)				74(2)	74(2)	74(2)	-6(2)	-6(2)	-6(2)	74(2)
Zn13	24f OH	0,8234(2)	0	0	1	143(15)	94(9)	94(9)	0	26(11)	0	111(7)
		0,8238(2)				128(13)	144(8)	144(8)	0	28(11)	0	138(6)
		0,82254(10)				101(7)	132(5)	132(5)	0	46(5)	0	122(3)
		0,82283(16)				103(12)	153(7)	153(7)	0	60(8)	0	137(5)
		0,82267(15)				147(11)	153(7)	153(7)	0	35(9)	0	151(5)
Zn14	48h CO	0,84338(10)	x	0,98011(13)	1	127(7)	127(7)	124(10)	8(9)	-56(6)	-56(6)	126(5)
		0,84401(11)		0,98027(13)		193(7)	193(7)	169(9)	17(9)	-68(6)	-68(6)	185(5)
		0,84424(5)		0,98095(7)		179(4)	179(4)	129(5)	26(5)	-81(3)	-81(3)	162(3)
		0,84409(8)		0,98105(10)		204(7)	204(7)	140(8)	33(7)	-93(5)	-93(5)	182(4)
		0,84432(9)		0,98092(11)		220(6)	220(6)	148(8)	24(7)	-79(5)	-79(5)	196(4)

Tab. 33: Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (Cluster **2**). Von oben nach unten sind jeweils die Werte der Kristalle wh15m, wh3m, wh2mm, whgekt und wh8mm eingetragen. Die Angabe der Auslenkungsparameter erfolgt in pm^2 .

Atom	Lage		x	y	z	f	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}	
Ir20	4c	CC	3/4	3/4	3/4	0,402(16)	120(20)	120(20)	120(20)	0	0	0	120(20)	
						0,257(18)	170(30)	170(30)	170(30)	0	0	0	170(30)	
				×	×	×	0	×	×	×	×	×	×	×
				×	×	×	0	×	×	×	×	×	×	×
			×	×	×	0	×	×	×	×	×	×		
Zn21'	16e	IT'	0,6716(9)			0,30(4)	560(100)	560(100)	560(100)	-220(70)	-220(70)	-220(70)	560(100)	
			0,674(2)			0,24(5)	570(140)	570(140)	570(140)	-50(130)	-50(130)	-50(130)	570(140)	
				×	×	×	0	×	×	×	×	×	×	×
				×	×	×	0	×	×	×	×	×	×	×
			×	×	×	0	×	×	×	×	×	×		
Zn21	16e	IT	0,6955(3)	x	x	0,60(3)	90(30)	90(30)	90(30)	27(17)	27(17)	27(17)	90(30)	
			0,6961(3)			0,63(4)	70(20)	70(20)	70(20)	18(13)	18(13)	18(13)	70(20)	
			0,69573(7)			1	123(4)	123(4)	123(4)	52(4)	52(4)	52(4)	123(4)	
			0,69582(10)			1	115(6)	115(6)	115(6)	26(6)	26(6)	26(6)	115(6)	
			0,69591(11)			1	160(6)	160(6)	160(6)	49(6)	49(6)	49(6)	160(6)	
M22	16e	OT	0,83552(11)	x	x	0,026(15)	75(13)	75(13)	75(13)	-7(6)	-7(6)	-7(6)	75(13)	
			0,83543(10)			0,096(15)	109(11)	109(11)	109(11)	3(5)	3(5)	3(5)	109(11)	
			0,83564(4)			0,185(7)	57(4)	57(4)	57(4)	6(2)	6(2)	6(2)	57(4)	
			0,83564(7)			0,198(10)	66(7)	66(7)	66(7)	9(4)	9(4)	9(4)	66(7)	
			0,83543(7)			0,196(11)	90(7)	90(7)	90(7)	8(3)	8(3)	8(3)	90(7)	
M23	24g	OH	0,92025(18)	3/4	3/4	0,100(12)	206(16)	118(12)	118(12)	0	-51(9)	0	147(11)	
			0,92123(14)			0,161(12)	139(12)	119(9)	119(9)	0	-39(7)	0	126(8)	
			0,92220(5)			0,377(6)	104(5)	100(3)	100(3)	0	-40(3)	0	101(3)	
			0,92235(8)			0,392(8)	108(7)	109(5)	109(5)	0	-38(5)	0	109(4)	
			0,92213(8)			0,397(9)	143(7)	135(5)	135(5)	0	-37(4)	0	138(5)	
Zn24	48h	CO	0,91232(17)	x	0,72989(17)	1	371(12)	371(12)	124(12)	246(15)	93(9)	93(9)	289(8)	
			0,90977(15)		0,72953(16)		363(10)	363(10)	139(11)	169(13)	71(8)	71(8)	288(7)	
			0,90601(5)		0,72826(8)		190(4)	190(4)	151(6)	15(5)	60(3)	60(3)	177(3)	
			0,90543(8)		0,72780(12)		167(6)	167(6)	178(10)	-2(7)	61(5)	61(5)	170(4)	
			0,90587(9)		0,72834(13)		213(6)	213(6)	193(9)	13(7)	56(5)	56(5)	206(5)	

Tab. 34: Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (Cluster **3**). Von oben nach unten sind jeweils die Werte der Kristalle wh15m, wh3m, wh2mm, whgekt und wh8mm eingetragen. Die Angabe der Auslenkungsparameter erfolgt in pm^2 .

Atom	Lage		x	y	z	f	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}
Zn30	4b	CC	1/2	1/2	1/2	0,70(4)	180(40)	180(40)	180(40)	0	0	0	180(40)
						0,63(6)	260(50)	260(50)	260(50)	0	0	0	260(50)
						0,51(3)	230(30)	230(30)	230(30)	0	0	0	230(30)
						0,61(4)	250(40)	250(40)	250(40)	0	0	0	250(40)
						0,59(4)	320(50)	320(50)	320(50)	0	0	0	320(50)
Zn31	16e	IT	0,4291(4)	x	x	0,42(3)	360(50)	360(50)	360(50)	-60(30)	-60(30)	-60(30)	360(50)
			0,4294(3)			0,45(3)	310(40)	310(40)	310(40)	-120(20)	-120(20)	-120(20)	310(40)
			0,42920(14)			0,640(15)	300(15)	300(15)	300(15)	-70(9)	-70(9)	-70(9)	300(15)
			0,4288(2)			0,65(2)	370(20)	370(20)	370(20)	-72(14)	-72(14)	-72(14)	370(20)
			0,4293(2)			0,58(2)	300(20)	300(20)	300(20)	-69(14)	-69(14)	-69(14)	300(20)
Zn32	16e	OT	0,58503(13)	x	x	1	89(8)	89(8)	89(8)	17(9)	17(9)	17(9)	89(8)
			0,58409(15)				140(7)	140(7)	140(7)	73(11)	73(11)	73(11)	140(7)
			0,58166(8)				116(4)	116(4)	116(4)	40(5)	40(5)	40(5)	116(4)
			0,58131(11)				109(6)	109(6)	109(6)	34(8)	34(8)	34(8)	109(6)
			0,58150(12)				140(6)	140(6)	140(6)	42(7)	42(7)	42(7)	140(6)
Zn33	24f	OH	0,6766(7)	0	0	0,29(2)	20(60)	420(70)	420(70)	0	-120(70)	0	290(50)
			0,6791(5)			0,36(2)	60(40)	310(50)	310(50)	0	-180(40)	0	230(40)
			0,67940(17)			0,625(12)	70(14)	396(18)	396(18)	0	-332(18)	0	287(13)
			0,6795(3)			0,653(16)	90(20)	420(30)	420(30)	0	-360(30)	0	310(19)
			0,6796(3)			0,590(18)	90(20)	390(30)	390(30)	0	-300(30)	0	290(20)
Zn34	48h	TT	0,95267(13)	x	0,3462(2)	0,619(13)	84(12)	84(12)	230(20)	-58(11)	-13(10)	-13(10)	132(12)
			0,95299(16)		0,3457(3)	0,566(16)	153(15)	153(15)	340(30)	-22(14)	-41(12)	-41(12)	215(15)
			0,95311(17)		0,3448(3)	0,326(8)	163(15)	163(15)	520(40)	-15(15)	-89(14)	-89(14)	283(16)
			0,9531(2)		0,3444(5)	0,295(11)	150(20)	150(20)	550(60)	-110(20)	-66(19)	-66(19)	280(30)
			0,9531(2)		0,3441(4)	0,344(11)	190(20)	190(20)	460(40)	-30(20)	-85(19)	-85(19)	280(20)
Zn35'	48h	CO'	×	×	×	0	×	×	×	×	×	×	×
			0,8238(15)	0,8238(15)	0,4836(7)	0,62(9)	400(60)	400(60)	100(30)	220(60)	160(30)	160(30)	300(50)
			×	×	×	0	×	×	×	×	×	×	×
			×	×	×	0	×	×	×	×	×	×	×
			×	×	×	0	×	×	×	×	×	×	×
Zn35	48h	CO	0,81501(19)	x	0,48513(17)	1	427(13)	427(13)	173(14)	270(15)	-1(11)	-1(11)	342(9)
			0,8079(11)		0,487(2)	0,40(9)	210(40)	210(40)	370(70)	20(40)	0(30)	0(30)	260(40)
			0,82224(10)		0,48252(8)	1	510(7)	510(7)	114(6)	352(9)	143(5)	143(5)	378(5)
			0,82258(13)		0,48281(12)	1	526(10)	526(10)	114(9)	339(14)	143(8)	143(8)	389(7)
			0,82206(16)		0,48264(13)	1	564(12)	564(12)	149(9)	348(15)	150(9)	150(9)	425(8)

Tab. 35: Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (Cluster 4). Von oben nach unten sind jeweils die Werte der Kristalle wh15m, wh3m, wh2mm, whgekt und wh8mm eingetragen. Die Angabe der Auslenkungsparameter erfolgt in pm^2 .

Atom	Lage	x	y	z	f	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}
Ir42	16e OT	0,34903(4)	x	x	1	29(3)	29(3)	29(3)	4(2)	4(2)	4(2)	29(3)
		0,34873(4)				57(2)	57(2)	57(2)	3(2)	3(2)	3(2)	57(2)
		0,34802(2)				39(1)	39(1)	39(1)	8(1)	8(1)	8(1)	38,7(11)
		0,34778(3)				55(2)	55(2)	55(2)	17(2)	17(2)	17(2)	55,4(18)
		0,34789(3)				75(2)	75(2)	75(2)	13(2)	13(2)	13(2)	75,4(19)
Zn43	24g OH	0,3623(2)	$3/4$	$3/4$	1	324(19)	93(8)	93(8)	0	-76(11)	0	170(7)
		0,3629(2)				400(20)	124(8)	124(8)	0	-118(10)	0	216(7)
		0,36333(14)				502(13)	128(5)	128(5)	0	-77(6)	0	253(4)
		0,3635(2)				570(20)	148(7)	148(7)	0	-87(10)	0	288(7)
		0,3633(2)				540(20)	166(7)	166(7)	0	-101(9)	0	292(7)
Zn44	48h CO	0,89601(9)	x	0,22275(14)	1	162(7)	162(7)	65(9)	-4(8)	25(6)	25(6)	130(5)
		0,89599(10)		0,22284(13)		211(7)	211(7)	83(9)	3(8)	43(5)	43(5)	168(5)
		0,89613(5)		0,22327(7)		197(4)	197(4)	69(5)	-15(4)	47(3)	47(3)	154(3)
		0,89638(8)		0,22363(11)		207(6)	207(6)	76(8)	-13(7)	54(4)	54(4)	163(4)
		0,89633(9)		0,22336(11)		237(6)	237(6)	87(7)	-11(7)	44(4)	44(4)	187(4)

Die fehlgeordnete Clusterstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ Die messingartige Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ bildet eine strukturell komplexe, teilweise fehlgeordnete Kristallstruktur, die sich vorteilhaft als aus Fragmenten einfacherer Strukturen zusammengesetzt beschreiben lässt. Bei den Fragmenten handelt es sich um clusterförmige Baueinheiten (kurz: Cluster; im ursprünglichen Sinne als Atom,,anhäufung“ zu verstehen, ohne eine Aussage zur Situation der chemischen Bindung in denselben zu treffen), die sich, ähnlich einer russischen Matrjoschka, aus schalenförmig ineinander verschachtelten, regulär bzw. semi-regulär polyedrischen Körpern zusammensetzen (*nested polyhedra units*).^[151] Ein Beispiel für eine solche Baueinheit zeigt Abb. 73.

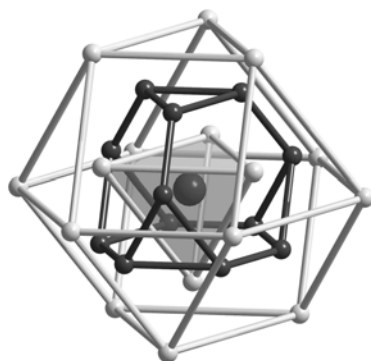


Abb. 73: Erläuterung des Clusterkonzeptes am Beispiel des α -Mangan Clusters. In diesem sind um ein zentrales Atom zwiebelschalenartig weitere Atome angeordnet, und zwar aufeinander folgend vier Atome in Form eines Tetraeders, zwölf Atome in Form eines gekappten Tetraeders und zwölf Atome in Form eines Kuboktaeders. Unter Verwendung der im Text erklärten Lagensymbole und der bei endohedralen Verbindungen üblichen Nomenklatur lässt sich dies symbolisch durch die Sequenz $\text{CC@OT@TT@CO} = \alpha\text{-Mn}$ darstellen (Erläuterung der Symbole im Text). In gleicher Weise kann bei der Angabe der Zusammensetzung eines Clusters verfahren werden, die dazugehörige Sequenz ist dann in diesem Fall $\text{M}_1 @ \text{M}_4 @ \text{M}_{12} @ \text{M}_{12} = \text{M}_{29}$, worin M ein zunächst nicht weiter spezifiziertes Metallatom ist.

Der darin abgebildete Cluster bildet eine asymmetrische Einheit der α -Mn Struktur, und trägt daher deren Namen, in der zwei solcher, aus 29 Atomen bestehenden Cluster in einer kubisch innenzentrierten Anordnung gepackt vorliegen ($cI\ 58$, $58 = 2 \times 29$). Ähnliches gilt für die anderen Clustertypen (z. B. $\text{Ti}_2\text{Ni}^{[433]}$).

Zur Bezeichnung und einfacheren Bezugnahme werden gemäß der älteren Literatur zweibuchstabile Abkürzungen für die unterschiedlichen Polyeder verwendet: das Kürzel IT bezeichnet das innerste Tetraeder (*inner tetrahedron*), OT entsprechend das äußere Tetraeder (*outer tetrahedron*), OH das Oktaeder (*octahedron*), CO das Kuboktaeder (*cuboctahedron*) und TT das gekappte Tetraeder (*truncated tetrahedron*). Berücksichtigt man die relativen Orientierungen dann bilden die IT- und OT-Lagen zusammengenommen einen mehr oder minder verzerrten Würfel,⁵² wohingegen die OT- und TT-Lagen gemeinsam ein aus 16 Eckpunkten bestehendes Polyeder bilden, das als *Friauf*-Polyeder bekannt ist. Mit CC bezeichnet man schließlich das Zentrum eines Clusters (*cluster center*). Eine Übersicht über die aus den einzelnen Polyederlagen zusammengesetzten Cluster gibt Abb. 74. Die darin abgebildeten Cluster erfassen die anzutreffenden Struktur motive dieser Klasse von messingartigen intermetallischen Phasen.

Die Zerlegung einer Kristallstruktur in Baueinheiten, die sich aus in schalenförmiger Anordnung aufeinanderfolgenden Polyedern zusammensetzen, geht auf Arbeiten von *Bradley* zurück, die

⁵²Im Falle das die IT- und OT-Lagen symmetrisch gleichwertig sind und daher einer gemeinsamen Lage angehören wird diese als CB (*cube*) bezeichnet.

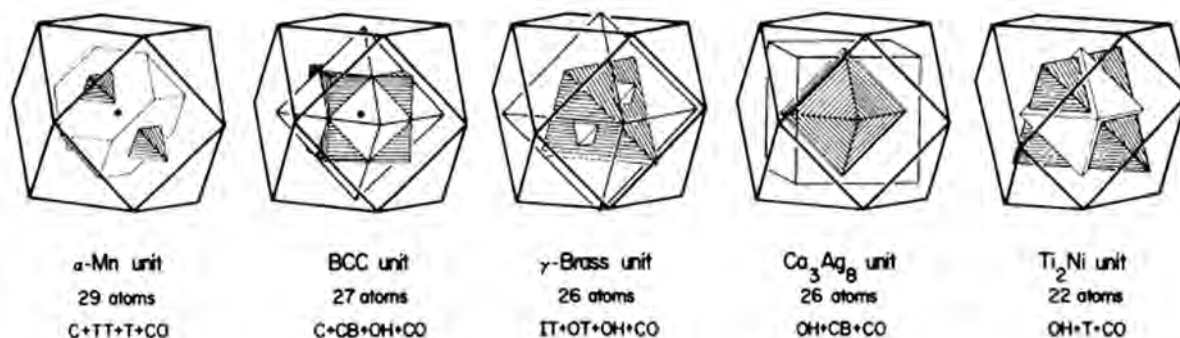


Abb. 74: Typen von Clustereinheiten, die sich aus schalenförmig ineinander verschachtelten regulären und semi-regulären Polyedern zusammensetzen und die fundamentalen Struktur motive in γ -messingartigen Phasen darstellen (*nested polyhedra units*; aus [151]).

dieses Konzept bei der Strukturbeschreibung von Phasen des γ -Messing Typs etablierten (siehe auch Abschnitt 12.2).^[370, 372, 373]

Es kann als allgemeines Prinzip gelten, daß sich in den Strukturen einer Vielzahl intermetallischer Phasen ähnliche, z. T. erheblich größere,⁵³ schalenförmig aufgebaute Cluster finden lassen, die sich dann ihrerseits entsprechend einfacher Packungsregeln anordnen. In bestimmten Fällen besitzen diese Baueinheiten tatsächlich die Merkmale elektronisch abgeschlossener Systeme (Cluster mit „magischen“ Atom- bzw. Elektronenzahlen^[435]; *Jellium*-Modell) und damit den Charakter von Pseudo-Atomen. Zwar reduziert sich die strukturelle Komplexität einer Kristallstruktur in keinster Weise dadurch, unter welchem Blickwinkel man sie betrachtet – statt einer komplexen, aus vielen einfachen Baueinheiten aufgebauten Struktur betrachtet man stattdessen eine komplexe, aus wenigen komplizierten Baueinheiten zusammengesetzte – doch bietet das vorgestellte, wenn auch nur rein geometrisch begründete Prinzip ein eingängiges, praktisches und nicht zuletzt ästhetisches Verfahren der Strukturbeschreibung. Eine Übersicht über die Bedeutung einfach angeordneter und schalenförmig ineinander verschachtelter polyedrischer Baueinheiten in der Anorganischen Chemie gibt *Alvarez*.^[436]

Solche Zentren liegen in der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ auf den Punkten maximaler Symmetrie (= *Wyckoff* Lagen der Multiplizität 4) in 000 (4a), $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (4b), sowie $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ (4c) und $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ (4d) und translatorisch gleichwertigen Lagen. Daraus ergibt sich der Aufbau der Struktur aus $4 \times 4 = 16$ Clustern. Die Clusterstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ zeigt Abb. 75, unter maximaler Berücksichtigung fehlgeordneter Lagen.

Für die Bezeichnung der hochsymmetrischen Punkte in der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ haben *Lee et al.* eine abgekürzte Schreibweise eingeführt, nach der den Lagenbezeichnungen CC, IT, OT, CB, OH, TT bzw. CO ein weiterer Buchstabe vorangestellt wird: Z (*zero*) für die Ursprungslage 000 (4a), sowie Q (*quarter*), H (*half*) bzw. T (*three quarter*) für die Lagen $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ (4c), $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (4b) bzw. $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ (4d).^[100, 437] In dieser Arbeit gilt außerdem eine numerische Bezeichnung der Cluster: Cluster **1** auf Z, **2** auf Q, **3** auf H, sowie **4** auf T.

⁵³Cluster aus ineinander verschachtelten polyedrischen Schalen besitzen besondere Bedeutung bei der Beschreibung von ikosaedrischen Quasikristallen und deren kristallinen Approximanten, z. B. Cluster vom *Mackay*-, *Bergman*-, *Samson*-Typ (siehe z. B. [149, 434]).

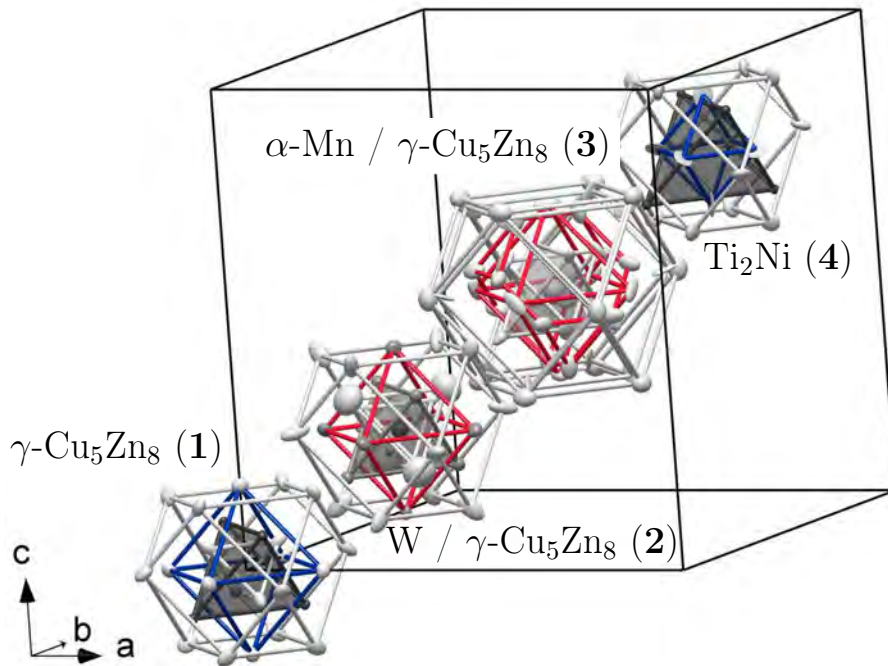


Abb. 75: Verfeinertes Strukturmodell des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ mit Darstellung aller fehlgeordneter Lagen. Die Abbildung illustriert die Abfolge der Cluster in Richtung der kubischen Raumdiagonalen, $[1\ 1\ 1]$, wie sie in Tab. 41 zur Gegenüberstellung mit den Kristallstrukturen verwandter Phasen verwendet wird.

Arten der Fehlordnung Das in Abb. 75 gezeigte Strukturmodell ist in mehrfacher Weise durch Fehlorderungsphänomene gekennzeichnet. Im allgemeinen lassen sich für binäre Phasen unter Berücksichtigung der zwei Komponenten und der Leerstelle \square als „Nullatom“ die folgenden Fälle unterscheiden:

- (i) Die für eine bestimmte Raumgruppe unterscheidbaren Punktlagen sind entweder durch Atome von einer der beiden Komponenten, hier: Ir oder Zn, oder durch ein Nullatom vollbesetzt (= unbesetzt, im Fall des Nullatoms).

Gilt dies für alle Punktlagen, dann liegt die Struktur vollständig ausgeordnet vor. Ist die Struktur dagegen fehlgeordnet, ist dies immer auf eine Teilbesetzung der Punktlagen zurückzuführen, derart daß

- (ii) die entsprechende Punktlage durch beide Komponenten, hier: Ir und Zn, gemischtbesetzt wird („echte“ Mischbesetzung, bei der sich die Anteile der Komponenten insgesamt zur Vollbesetzung addieren),
- (iii) die Punktlage durch eine der beiden Komponenten, hier: Ir oder Zn, teilbesetzt wird (formal: Mischbesetzung mit dem Nullatom als zweiter Komponente), oder
- (iv) die Punktlage durch beide Komponenten, hier: Ir und Zn, gemischt-, aber nicht vollbesetzt wird (formal: Mischbesetzung beider Komponenten mit dem Nullatom als dritter Komponente).

Die Teilbesetzung einer Punktlage kann darüberhinaus geometrisch indiziert und an die Teilbesetzung einer anderen Punktlage gekoppelt sein; dann nämlich, wenn eine Vollbesetzung beider Punktlagen, aufgrund eines zu kurzen interatomaren Abstandes zwischen ihnen, aus physikalischen Gründen ausgeschlossen werden muß (*Splitlagenmodell*). Hierbei wird zunächst nichts darüber ausgesagt, ob das der Fehlordnung zugrundeliegende Phänomen statischer – über mehrere Elementarzellen statistisch gemittelter – oder dynamischer Natur ist.

Von den genannten Arten der Ausordnung, die für binäre Phasen denkbar sind, werden – außer dem Spezialfall, in dem eine gemischtbesetzte Lage zusätzlich teilbesetzt ist – alle in der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ beobachtet (Abb. 76).

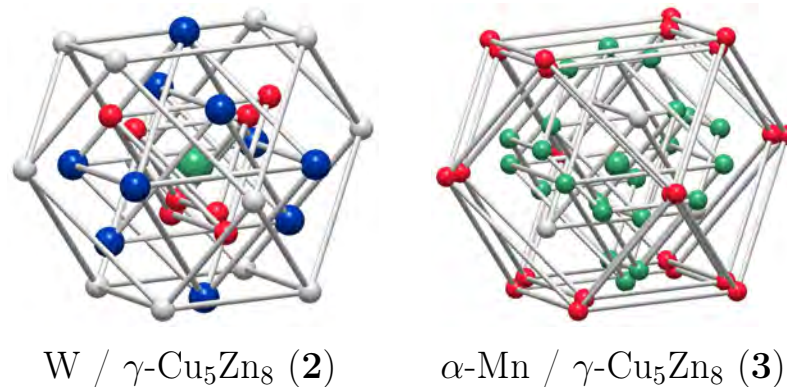


Abb. 76: Arten der Fehlordnung in der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$. Die in den Clustern **2** und **3** beobachtete Fehlordnung kann als Besetzungsfehlordnung mit Teil- (grün markierte Lagen) und Mischbesetzung (blau markierte Lagen) sowie als Positionsfehlordnung, durch Splitlagen modelliert (rot markierte Lagen), aufgefasst werden. Die Eindeutigkeit der getroffenen Zuordnung ist hierbei nicht gänzlich frei von Willkür, als auch die Teilbesetzung der Lagen Zn33 und Zn34 im Sinne eines Splitlagenmodells (**3-OT/TT**) zu verstehen wäre, während diese Zuordnung an dieser Stelle nur für Cluster des gleichen Typs (**2-IT/IT'**, **3-CO/CO'**) vorgenommen wird.

Entsprechend sind die Besetzungsfaktoren der einzelnen Komponenten für die gemischtbesetzten Lagen M22 und M23, der Beziehung $f_{\text{Ir}} = 1 - f_{\text{Zn}}$ folgend, aneinander gekoppelt. Alle anderen Lagen, insbesondere auch die teilbesetzten Splitlagen, sind dagegen frei verfeinert worden. Auf dieser Basis wird eine für die Splitlagen beobachtete Summation auf annähernde Vollbesetzung als zusätzliches Indiz für die Richtigkeit des Fehlordnungsmodells gedeutet.

Clustermodell der Kristallstruktur Die Beschreibung der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ erfolgt wie für andere homöotype Phasen anhand des zuvor erwähnten Clusterkonzepts. Die in der Umgebung zweier Clusterzentren beobachtete Fehlordnung wird hierbei durch die Überlagerung zweier geordneter Cluster interpretiert, so daß statt vier insgesamt sechs unterschiedliche Cluster die Struktur aufbauen. Eine Übersicht der vorgefundenen Cluster gibt Abb. 77

Alle Atome sind darin als Rotationsellipsoide auf Basis ihrer jeweiligen anisotropen thermischen Auslenkungsparameter, deren Ausdehnung sich an einer zugrundegelegten Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% bemisst, dargestellt. Ellipsoide, die gemischtbesetzte Lagen repräsentieren sind in einem mittleren Grau gehalten, solche, die teil- oder vollbesetzte Ir- oder Zn-Lagen darstellen, sind dunkel- bzw. hellgrau. An einzelnen polyedrischen Schalen sind die im Text verwendeten Abkürzungen gezeigt. Die Cluster sind relativ zueinander maßstäblich dargestellt und, entsprechend ihrer Abfolge entlang der [111]-Richtung, fortlaufend numeriert; beginnend

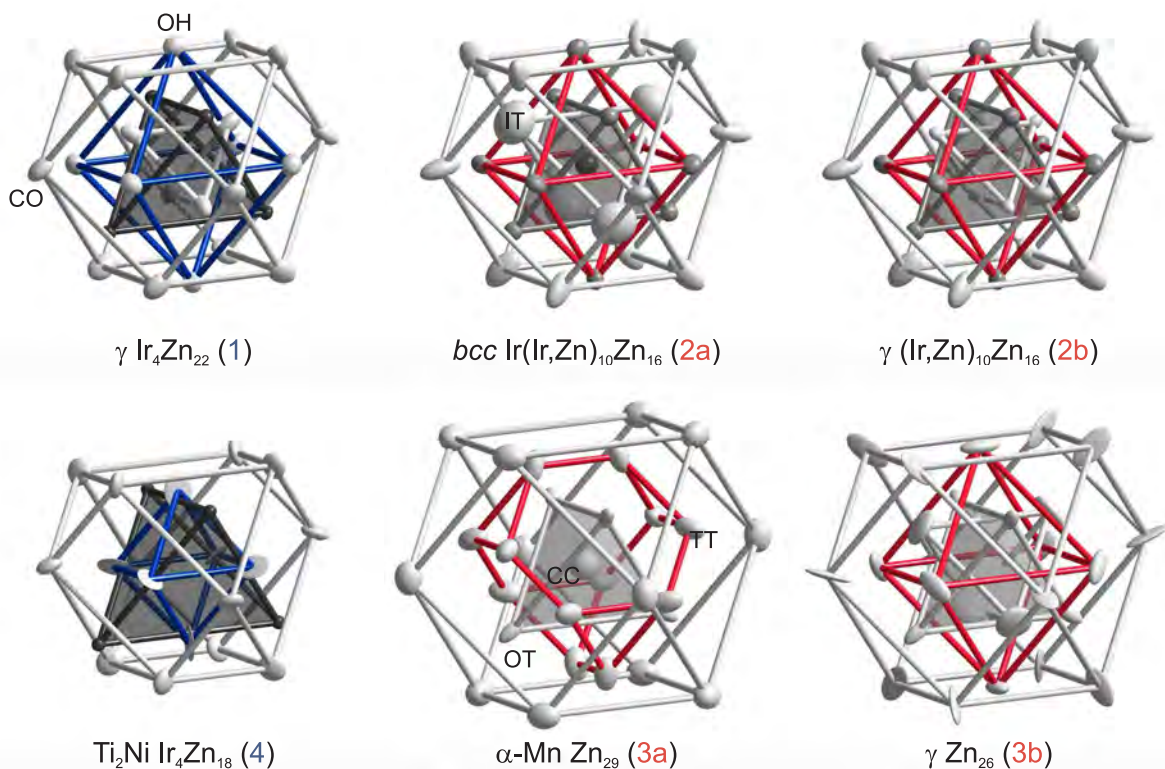


Abb. 77: Abbildung der sechs polyedrischen Cluster aus der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ ($\delta = 0,38$) längs $[3\bar{6}1]$. Erläuterungen im Text.

mit dem ausgeordneten γ -artigen Cluster 1, der sich in der gewählten Koordinatenbeschreibung im Ursprung befindet. Zu jedem Cluster sind der Typ des Clusters und seine chemische Zusammensetzung angegeben. Einzelne Clusteratome tragen stellvertretend für alle gleichartigen Polyeder eines der zuvor beschriebenen Lagensymbole. Die verwendeten Farben kennzeichnen Cluster der zusammensetzungsinvarianten (blau) und variablen (rot) Teilstruktur. Die Bezeichnung der Clustertypen ist an die Phasen angelehnt, in denen der jeweilige Cluster das konstituierende Strukturmotiv bildet.

Variation der Fehlordnung mit der Zusammensetzung Der Schwerpunkt der Fehlordnung in der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ umfasst zwei Clusterpositionen (in der gewählten Aufstellung sind das $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) und im wesentlichen zwei Atomlagen pro Cluster. Besonders auffällig ist dabei die Ausprägung der Fehlordnung in der Zn-reichen und Ir-reichen Grenzstruktur (Abb. 78).

In Cluster 2 verändert sich in Abhängigkeit des Ir-Gehaltes der Grad der Mischbesetzung der Lagen M22 (OT) und M23 (OH), in Cluster 3 ist es entsprechend der Grad der Teilbesetzung der Lagen Zn33 (OH) und Zn34 (TT).

13.2.2 Struktur–Zusammensetzungsbeziehungen und kristallchemische Formel

Aufgrund der ausgeprägten, mithin die Hälfte der insgesamt 18 kristallographischen Lagen betreffenden Fehlordnung, erscheint die Ableitung einer allgemeinen Summenformel zunächst schwierig, nichtsdestoweniger aber erstrebenswert. Idealerweise leitet sich die gesuchte Formel aus der

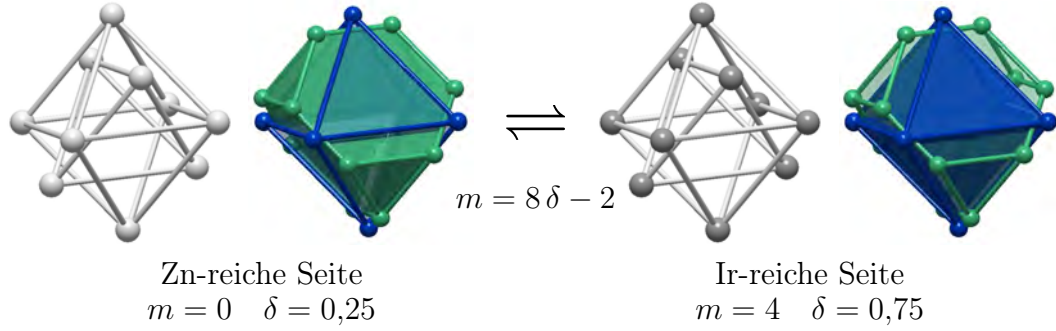


Abb. 78: Idealisierte Darstellung der Fehlordnungsvariation in der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ infolge einer Änderung in der chemischen Zusammensetzung der Phase. Abgebildet sind die besetzungsfehlgeordneten Clusterfragmente von Cluster **2** (OT@OH; Fehlordnungsparameter m), sowie die positionsfehlgeordneten Clusterfragmente von Cluster **3** (OH@TT; Fehlordnungsparameter δ), die jeweiligen Grenzwerte der Fehlordnungsparameter auf der Zn- und Ir-reichen Seite des Homogenitätsgebietes, sowie der funktionale Zusammenhang zwischen den Fehlordnungsparametern, der die einparametrische Beschreibung aller Fehlordnungsphänomene ermöglicht.

kristallographischen Beschreibung der Struktur ab und erfasst über einen oder mehrere freie Parameter sowohl die Phasenbreite wie die ihr zugrundeliegende strukturelle Fehlordnung (Struktur-Zusammensetzung Kopplung). Das angestrebte Minimalmodell parametrisiert die Fehlordnungserscheinungen und macht sie damit für eine gegebene Zusammensetzung in vorhersagbarer Weise quantifizierbar.

Ausgangspunkt hierfür bildet die, zunächst *qualitative*, Analyse der Punktlagenbesetzung innerhalb der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, aufgeschlüsselt nach den einzelnen Clustern als isolierbaren Baueinheiten (Tab. 36).

Tab. 36: Übersicht über die Besetzung der Positionen der einzelnen Cluster in der Struktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$. Der Farbcode entspricht der in Abb. 76 gewählten Markierung der Clusterlagen.

Cluster Nr.	Besetzung der Clusterpositionen						⇒ Clusterformel	Clustertyp
	CC	IT	OT	OH	TT	CO		
1	–	Zn	Ir	Zn	–	Zn	$\text{Zn}_4 @ \text{Ir}_4 @ \text{Zn}_6 @ \text{Zn}_{12}$	$\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$
2a	Ir	Zn	Ir/Zn	Ir/Zn	–	Zn	$\text{Ir} @ \text{Zn}_4 @ \text{M}_4 @ \text{M}_6 @ \text{Zn}_{12}$	$\beta\text{-CuZn}$
2b	–	Zn	Ir/Zn	Ir/Zn	–	Zn	$\text{Zn}_4 @ \text{M}_4 @ \text{M}_6 @ \text{Zn}_{12}$	$\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$
3a	Zn	–	Zn	–	Zn	Zn	$\text{Zn} @ \text{Zn}_4 @ \text{Zn}_{12} @ \text{Zn}_{12}$	$\alpha\text{-Mn}$
3b	–	Zn	Zn	Zn	–	Zn	$\text{Zn}_4 @ \text{Zn}_4 @ \text{Zn}_6 @ \text{Zn}_{12}$	$\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$
4	–	–	Zn	Zn	–	Zn	$\text{Ir}_4 @ \text{Zn}_6 @ \text{Zn}_{12}$	Ti_2Ni

Von 36 in diesem Schema denkbaren Lagen sind 12 für keine Zusammensetzung innerhalb des Homogenitätsgebietes (teil-)besetzt. Vier Lagen sind durch Ir und Zn gemischtbesetzt (Modellierung durch den Substitutionsfehlordnungsparameter m). Die gleichzeitige, vollständige Besetzung der OH- und TT-Lagen in Cluster **3** ist aufgrund des relativen Platzbedarfs der Zn-Atome kategorisch ausgeschlossen, wohingegen die gleichzeitige, vollständige Besetzung der CC- und IT-Lagen in den Clustern **2** und **3** noch allein durch eine Variation der jeweiligen interatomeren Abstände innerhalb der IT-Lage kompensiert werden kann (z. B. in Cluster **2a**). In beiden Fällen erfolgt die Modellierung durch den Positionsfehlordnungsparameter δ .

Die Grundlage der *quantitativen* Analyse der Punktlagenbesetzungen bilden die experimentell aus den Einkristallstrukturanalysen unterschiedlich zusammengesetzter Individuen ermittelten Besetzungsfaktoren aller fehlgeordneten Atomlagen (vgl. Tab. 37).

Tab. 37: Variation der Besetzungsparameter fehlgeordneter Atomlagen als Funktion des Ir-Stoffmengenanteils (* = Im Falle der gemischtbesetzten Lagen M22 und M23 ist jeweils der Besetzungsfaktor f_{Ir} angegeben; der Besetzungsfaktor f_{Zn} ist an diesen, gemäß $f_{\text{Zn}} = 1 - f_{\text{Ir}}$, gekoppelt). Die Farbe bezeichnet jeweils eine äquivalente Teilmenge der Lagen: T_1 oder T_2 (siehe Gl. 13.2.4).

Atom	Besetzungsfaktoren f_M (M = Ir, Zn)				
	wh15m	wh3m	wh2mm	whgekt	wh8mm
Ir20	0,402(16)	0,257(18)	0	0	0
Zn21'	0,30(4)	0,24(5)	0	0	0
Zn21	0,60(3)	0,63(4)	1	1	1
Zn30	0,70(4)	0,63(6)	0,51(3)	0,61(4)	0,59(4)
Zn31	0,42(3)	0,45(3)	0,640(15)	0,65(2)	0,58(2)
Zn33	0,29(2)	0,36(2)	0,625(12)	0,653(16)	0,590(18)
Zn34	0,619(13)	0,566(16)	0,326(8)	0,295(11)	0,344(11)
Zn35'	0	0,62(9)	0	0	0
Zn35	1	0,40(9)	1	1	1
M22*	0,026(15)	0,096(15)	0,185(7)	0,198(10)	0,196(11)
M23*	0,100(12)	0,161(12)	0,377(6)	0,392(8)	0,397(9)

Wesentlich ist dabei die Beobachtung, daß sich die Teilbesetzung der Punktlagen Zn33 und Zn34 in scheinbar systematischer Weise über das Homogenitätsgebiet der Phase verändert. Der kürzeste Abstand zweier Atome dieser Lagen unterschreitet mit $d(\text{Zn33-Zn34}) = 129,3(5)$ pm deutlich den doppelten Atomradius des zwölfach koordinierten Zinks in seiner Elementstruktur, so daß eine Vollbesetzung beider Lagen innerhalb einer Elementarzelle physikalisch ausgeschlossen ist. Allerdings addieren sich die zugehörigen Besetzungsfaktoren jeweils recht gut zu Eins. Ähnliches, wenn auch weniger deutlich ausgeprägtes, Verhalten zeigt auch der Gang der Besetzungsfaktoren der anderen teilbesetzten Lagen (vgl. Abb. 78).

Um das Dickicht der Fehlordnung zu durchdringen, wird die Menge der besetzten Punktlagen als bezüglich ihrer Besetzungsfaktoren in die drei Teilmengen

$$V = \{\text{Zn11, Ir12, Zn13, Zn15, M22, M23, Zn25, Zn32, Ir42, Zn43, Zn45}\}, \quad (13.2.4)$$

$$T_1 = \{\text{Ir20, Zn21', Zn31, Zn33, Zn35}\}, \quad (13.2.5)$$

$$T_2 = \{\text{Zn21, Zn30, Zn34, Zn35'}\}. \quad (13.2.6)$$

aufgetrennt betrachtet. Die Menge V enthält die über das gesamte Homogenitätsgebiet der Phase vollbesetzten Lagen. Die Menge der teilbesetzten Lagen $T = T_1 + T_2$ spaltet sich weiter auf, wenn man nur solche Lagen zusammenfasst, deren Atome sich in der Kristallstruktur nicht zu nahe kommen, d. h. wenn die Vollbesetzung beider Lagen aus Gründen der physikalischen Plausibilität ausgeschlossen ist. Der Auflistung der Besetzungsfaktoren läßt sich entnehmen, daß bezüglich dieser Teilmengen näherungsweise das folgende gilt (für eine bestimmte Zusammensetzung der Phase innerhalb ihres Homogenitätsgebietes):

- (i) Der Besetzungsfaktor ist für alle Elemente (d. h. Atomlagen) derselben Menge gleich,
- (ii) die Summe der Besetzungsfaktoren zweier beliebiger Elemente, von denen eines aus T_1 und das andere aus T_2 stammt, ist gleich Eins.

Anders ausgedrückt läßt sich aus dem beobachteten Gang der Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen eine ausgesprochen gut erfüllte Korrelation zwischen denselben in der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ feststellen.

Zur Erklärung dieser Korrelation wird auf Basis der Strukturbeschreibung durch ein Clustermodell in der von den Fehlordnungserscheinungen betroffenen Teilstruktur eine statistische Überlagerung von ihrerseits, bis auf die Mischbesetzung einzelner Lagen ausgeordnet vorliegenden Clusterbaueinheiten angenommen. Anstelle einer statistischen Besetzung von Punktlagen durch Atome tritt also eine statistische Besetzung durch Cluster, d. h. aus bis zu 29 Atomen zusammengesetzte Aggregate, die sich bezüglich der Fehlordnung wie eine Einheit – als Pseudo-Atom – verhalten.

Diesem Bild folgend wird die mittlere chemische Zusammensetzung des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ durch die gewichtete Summe der Zusammensetzungen sechs unterschiedlicher Cluster gegeben:

$$\underbrace{\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}}_1 + \underbrace{\text{Ir}_{1-\delta}(\text{Ir}_m\text{Zn}_{4-m}\text{Zn}_{22})_{1-\delta}}_{2a} + \underbrace{(\text{Ir}_m\text{Zn}_{4-m}\text{Zn}_{22})_\delta}_{2b} + \underbrace{(\text{Zn}_{29})_{1-\delta}}_{3a} + \underbrace{(\text{Zn}_{26})_\delta}_{3b} + \underbrace{\text{Ir}_4\text{Zn}_{18}}_4 . \quad (13.2.7)$$

Dies läßt sich zur Summe eines in seiner chemischen Zusammensetzung konstanten und eines diesbezüglich variablen Terms zusammenfassen:

$$\text{Ir}_8\text{Zn}_{40} + \text{Ir}_{1-\delta+m}\text{Zn}_{55-3\delta-m} . \quad (13.2.8)$$

Bereits an dieser Stelle zeigt sich, daß es innerhalb der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ zu einer Separierung hinsichtlich der Verteilung der Ir-Atome kommt; die zusammensetzungsinvariante, aus den Clustern **1** und **4** gebildete Teilstruktur enthält bei einem partiellen Stoffmengenanteil von $\chi_{\text{Ir, invar}} \approx 16,7\%$ die überwiegende in der Struktur dispergierte Masse des Edelmetalls, und zwar zwischen 87,2% bis 72,3% des Gesamtiridiumgehaltes innerhalb des Homogenitätsgebietes (Tab. 38). Demgegenüber konzentriert sich in der zusammensetzungvariablen, aus den Clustern **2** und **3** gebildeten Teilstruktur die gesamte Fehlordnung der Kristallstruktur.

Tab. 38: Verteilung des Ir-Gehaltes auf die zusammensetzungsinvariante und -variable Teilstruktur für ausgesuchte Fehlordnungsparameter δ .

δ	m	$\chi_{\text{Ir, invar}}$	$\chi_{\text{Ir, var}}$	χ_{Ir}	$N_{\text{Ir, invar}}/N_{\text{Ir}}$
0,25	0	8/40 \approx 16,7%	0,75/55 \approx 1,4%	8,75/103 \approx 8,5%	8/8,75 \approx 91,4%
0,31	0,48	8/40 \approx 16,7%	1,17/54,76 \approx 2,1%	9,17/102,76 \approx 8,9%	8/9,17 \approx 87,2%
0,5	2	8/40 \approx 16,7%	2,50/54 \approx 4,6%	10,50/102 \approx 10,3%	8/10,50 \approx 76,2%
0,58	2,64	8/40 \approx 16,7%	3,06/53,68 \approx 5,7%	11,06/101,68 \approx 10,9%	8/11,06 \approx 72,3%
0,75	4	8/40 \approx 16,7%	4,25/53 \approx 8,0%	12,25/101 \approx 12,1%	8/12,25 \approx 65,3%

Im einem nächsten Schritt kann man die Frage nach dem Zusammenhang zwischen den eingeführten Fehlordnungsparametern stellen, mit dem Ziel, die Zahl der freien Parameter weiter zu verringern. Dazu untersucht man den Gang der Fehlordnungsparameter δ und m als Funktion des Ir-Stoffmengenanteils χ_{Ir} (Abb. 79).

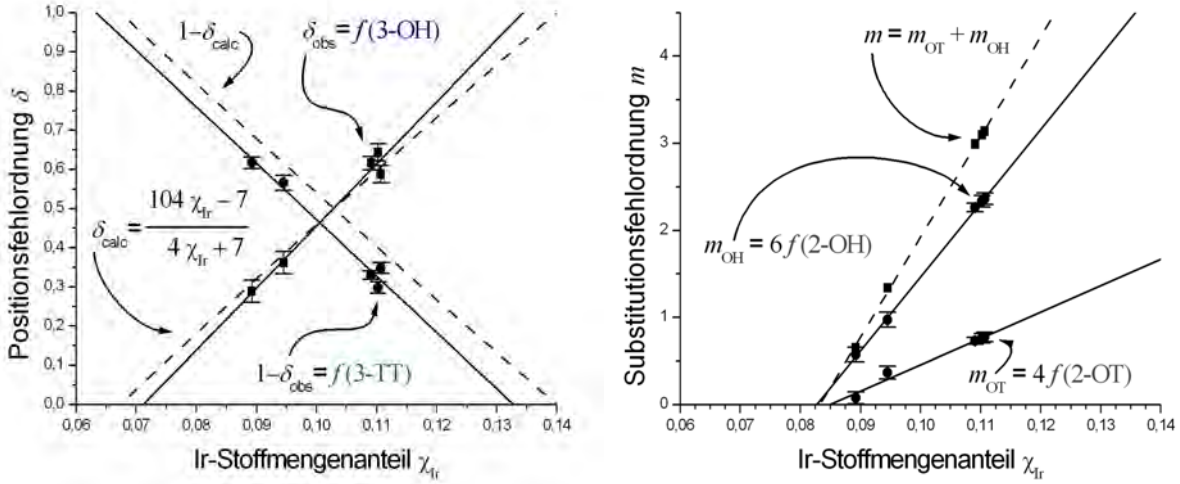


Abb. 79: Variation der berechneten (Index calc) und beobachteten (Index obs) Positionsfehlordnungsparameter δ (links) und des Substitutionsfehlordnungsparameters m und seiner Komponenten (rechts) mit dem Ir-Stoffmengenanteil χ_{Ir} . Weitere Erläuterungen im Text.

Die darin aufgetragenen Werte der Fehlordnungsparameter entsprechen bzw. berechnen sich aus den Besetzungsfaktoren ausgewählter Clusterlagen:

$$\delta_{\text{obs}} = f(3\text{-OH}) = f(\text{Zn33}) \quad (13.2.9)$$

$$1 - \delta_{\text{obs}} = f(3\text{-TT}) = f(\text{Zn34}) \quad (13.2.10)$$

$$m = m_{\text{OT}} + m_{\text{OH}} = 4 f(2\text{-OT}) + 6 f(2\text{-OH}) = 4 f(\text{M22}) + 6 f(\text{M23}) \quad (13.2.11)$$

Die Auswahl der Besetzungsfaktoren spiegelt jeweils die Lagen wider, an denen die Positions- bzw. Substitutionsfehlordnung am deutlichsten beobachtet wird. Die verwendeten Kürzel bezeichnen jeweils den Cluster (**2** und **3**), die Lage (OT, OH und TT) bzw. die Atomlagenbezeichnung, die den Bezug zu den tabellierten Kristallstrukturdaten des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ herstellt.

In Abb. 79 sind dabei die verfeinerten Besetzungsfaktoren von fünf verschiedenen, an Einkristalldaten vorgenommenen Strukturbestimmungen aufgetragen. Für alle Parameter wurde eine lineare Ausgleichsrechnung durchgeführt,

$$\begin{aligned} \delta_{\text{obs}} &= 16(1) \chi_{\text{Ir}} - 1,1(1), \\ 1 - \delta_{\text{obs}} &= -14(1) \chi_{\text{Ir}} + 1,9(1), \\ m &= 115(2) \chi_{\text{Ir}} - 9,6(2), \end{aligned}$$

um die funktionelle Abhängigkeit zum Ir-Stoffmengenanteil χ_{Ir} zu bestimmen. Auflösen nach χ_{Ir} und einsetzen ergibt dann

$$m \approx 8\delta - 2 \quad (13.2.12)$$

als den gesuchten Zusammenhang zwischen den Fehlordnungsparametern ($\delta = a \chi_{\text{Ir}} + b \wedge m = c \chi_{\text{Ir}} + d \Rightarrow m = c \frac{\delta-b}{a} + d$). Für den als exakt gleich angenommenen Zusammenhang aus Gl. (13.2.12) ergibt sich eingesetzt in Gl. (13.2.8)

$$\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta} \quad (13.2.13)$$

als nunmehr einparametrische kristallchemische Formel. Der darin enthaltene Fehlordnungsparameter δ koppelt die Positions- und Substitutionsfehlordnung aneinander, gemäß der Annahme, daß die Variation der Elektronenbilanz, die mit der Veränderung des Ir-Gehalts einhergeht, ihre Wirkung in einer strukturellen Anpassung findet: *Eine Variation der Mischbesetzung mit statistischer Verteilung von Ir- und Zn-Atomen resultiert in einer Variation der Teilbesetzung mit statistischer Verteilung der a- und b-Cluster (Pseudo-Atome).*

Auf Basis der kristallchemischen Formel (13.2.13) läßt sich der Ir-Stoffmengenanteil als Funktion des Parameters δ ausdrücken (vgl. die berechneten Kurven in Abb. 79)

$$\chi_{\text{Ir}}(\delta) = \frac{n_{\text{Ir}}}{n_{\text{Ir}} + n_{\text{Zn}}} = \frac{7 + 7\delta}{(7 + 7\delta) + (97 - 11\delta)} = \frac{7 + 7\delta}{104 - 4\delta}, \quad (13.2.14)$$

sowie der umgekehrte Zusammenhang

$$\delta(\chi_{\text{Ir}}) = \frac{104 \chi_{\text{Ir}} - 7}{4 \chi_{\text{Ir}} + 7} \quad (13.2.15)$$

ableiten. Entwickelt man diese Funktion an der Stelle $\chi_{\text{Ir}} = 0$ in eine Taylorreihe, erhält man unter Vernachlässigung höherer Terme

$$\delta = \frac{108}{7} \chi_{\text{Ir}} - 1 \approx 15,4 \chi_{\text{Ir}} - 1 \quad (13.2.16)$$

als lineare Approximation, was in guter Übereinstimmung zu der vorgefundenen linearen Anpassung aus der Ausgleichsrechnung steht.

Aus Gl. (13.2.12) ergeben sich die speziellen Werte

$$\delta|_{m=0} = 1/4 \quad (13.2.17)$$

$$m|_{\delta=1} = 6 \quad \left\{ m|_{\delta=3/4} = 4 \right\} \quad (13.2.18)$$

als „natürliche“ Grenzen der Fehlordnung und damit theoretische Grenzen der Phasenbreite, wobei die beobachtete obere Grenze des Homogenitätsgebietes besser mit dem Fall $m = 4$ übereinstimmt ($m = 6 \rightarrow \delta_{\text{max}} = 1 \rightarrow \chi_{\text{Ir, max}} = 14\%$; siehe hierzu auch Punkt (iii) im folgenden Abschnitt).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch eine diskrete Modellierung der Substitutionsfehlordnung auf der Position Q = $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ durch wenigstens vier Cluster vom Typ 2a/2b möglich ist – unter der Randbedingung, daß im Ir-reichen Grenzfall ein Verhältnis der Besetzungsfaktoren von

$$\frac{4 f(\text{M22})}{6 f(\text{M23})} = \frac{1}{3} \quad (13.2.19)$$

erreicht wird. Für die Gesamtstruktur ergäbe sich damit eine Beschreibung durch wenigstens $1 + 4 + 2 + 1 = 8$ Cluster (bei unberücksichtigter Variation der CC-Lage) bzw. $1 + 7 + 2 + 1 = 11$ Cluster (bei berücksichtigter Variation der CC-Lage). Aus Gründen der Einfachheit und der eingeschränkten Menge an experimentellen Daten über die zusammensetzungsabhängige Besetzungsfaktorvariation wurde auf eine Schilderung dieses Modells an dieser Stelle verzichtet.

Topologische Analyse der Clusterteilstrukturen Die vorgenommene Aufspaltung der Kristallstruktur in sechs, partiell austauschbare Cluster ermöglicht eine Betrachtung der hypothetischen, durch die Cluster **{1, 2a, 3a, 4}** bzw. **{1, 2b, 3b, 4}** gebildeten Grenzstrukturen. Die Analyse der interatomaren Abstände zeigt, daß jede der Grenzstrukturen für sich genommen ein physikalisch plausibles Strukturmodell konstituiert (vgl. Tab. 39).

Tab. 39: Topologische Koordinationszahl (CN) und mittlere interatomare Abstände $\langle d \rangle$ (Zentralatom zu Koordinationssphäre) für die hypothetischen Grenzstrukturen des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (die Analyse der Koordination erfolgte unter Zuhilfenahme des Programms DIDO95^[300,301]).

Atom	CN	Voronoi Polyeder						$d_{\min} < \langle d \rangle < d_{\max}$ (in pm)		
		3	4	5	6	7	8	wh15m	wh3m	wh2mm
<i>Nur a-Typ Cluster vorhanden: {1, 2a, 3a, 4} (Zn-reiche Grenze, cF416)</i>										
Zn11	12+1	1	-	9	3	-	-	263,5 < 276,0 < 351,6	262,9 < 275,6 < 352,3	264,7 < 276,1 < 351,7
Ir12	12	-	-	12	-	-	-	252,4 < 265,6 < 276,9	252,2 < 265,3 < 276,7	252,5 < 265,5 < 278,1
Zn13	12+2	-	2	8	4	-	-	263,5 < 287,9 < 331,9	262,9 < 288,5 < 331,8	264,7 < 289,3 < 327,6
Zn15	12+3	-	3	6	6	-	-	264,1 < 294,3 < 374,5	263,6 < 296,2 < 374,7	262,2 < 296,2 < 373,6
Ir20	8+6	-	6	-	8	-	-	248,2 < 280,9 < 310,2	237,8 < 278,7 < 312,0	-
Zn21'	11+3	4	3	-	4	-	3	240,5 < 282,2 < 340,9	237,8 < 282,4 < 348,2	-
Zn21	12+1	1	-	9	3	-	-	-	-	256,4 < 275,2 < 360,4
M22	13+1	1	3	3	7	-	-	264,2 < 282,0 < 351,6	264,9 < 280,4 < 352,3	265,8 < 274,3 < 351,7
M23	13	-	5	2	6	-	-	240,1 < 275,0 < 310,2	257,5 < 276,7 < 312,0	254,5 < 270,8 < 288,6
Zn25	12+4	2	4	3	3	3	1	240,5 < 289,1 < 360,7	239,5 < 298,5 < 365,4	266,8 < 300,6 < 371,7
Zn30	4+12	-	-	12	4	-	-	268,2 < 296,2 < 305,6	265,5 < 295,9 < 306,1	257,6 < 295,4 < 308,0
Zn32	14	1	3	6	1	3	-	263,9 < 282,9 < 315,5	265,4 < 280,2 < 299,7	257,6 < 286,5 < 360,4
Zn34	13	-	1	10	2	-	-	244,0 < 279,7 < 331,9	242,3 < 277,7 < 331,8	241,6 < 279,0 < 327,6
Zn35'	14	1	2	7	2	2	-	-	245,2 < 288,6 < 380,6	-
Zn35	14	-	4	4	6	-	-	240,1 < 285,3 < 340,9	-	248,0 < 283,5 < 371,9
Ir42	12	-	-	12	-	-	-	256,2 < 261,5 < 267,0	254,1 < 259,6 < 268,8	254,0 < 259,5 < 271,0
Zn43	12+2	-	6	6	2	-	-	256,2 < 291,9 < 374,5	255,7 < 293,9 < 374,7	254,1 < 293,2 < 373,6
Zn45	12+2	-	4	6	4	-	-	252,4 < 289,2 < 360,7	252,2 < 289,9 < 365,4	252,5 < 290,3 < 371,7
<i>Nur b-Typ Cluster vorhanden: {1, 2b, 3b, 4} (Ir-reiche Grenze, cF400)</i>										
Zn11	12+1	1	-	9	3	-	-	263,5 < 276,0 < 351,6	262,9 < 275,6 < 352,3	264,7 < 276,1 < 351,7
Ir12	12	-	-	12	-	-	-	252,4 < 265,6 < 276,9	252,2 < 265,3 < 276,7	252,5 < 265,5 < 278,1
Zn13	13	-	1	10	2	-	-	263,5 < 279,6 < 289,9	262,9 < 279,9 < 289,0	260,9 < 281,2 < 297,0
Zn15	12+3	-	3	6	6	-	-	264,1 < 294,3 < 374,5	263,6 < 293,0 < 374,7	262,2 < 296,2 < 373,6
Zn21	12+1	1	-	9	3	-	-	253,3 < 277,5 < 348,5	255,0 < 276,2 < 353,6	256,4 < 275,2 < 360,4
M22	12+1	1	-	9	3	-	-	264,2 < 275,5 < 351,6	264,9 < 274,9 < 352,3	265,8 < 274,3 < 351,7
M23	12	-	-	12	-	-	-	240,1 < 270,5 < 298,3	223,7 < 267,1 < 294,3	254,5 < 270,8 < 288,6
Zn25	11+4	-	4	4	7	-	-	245,7 < 299,2 < 366,3	249,9 < 299,0 < 365,4	258,1 < 297,6 < 371,7
Zn31	13+3	-	3	6	7	-	-	252,6 < 318,3 < 385,2	254,6 < 322,2 < 386,1	256,4 < 314,2 < 384,9
Zn32	12+1	1	-	9	3	-	-	263,9 < 290,1 < 348,5	265,4 < 294,1 < 353,6	269,2 < 288,7 < 360,4
Zn33	9+4	-	5	2	6	-	-	245,7 < 295,6 < 338,5	249,9 < 300,5 < 351,7	258,1 < 293,2 < 325,7
Zn35	12+2	-	4	4	6	-	-	240,1 < 293,8 < 338,5	223,7 < 293,8 < 351,7	254,0 < 295,2 < 371,9
Ir42	10	-	3	6	1	-	-	252,6 < 259,0 < 263,0	254,6 < 262,2 < 273,6	254,0 < 255,8 < 259,0
Zn43	12+2	-	6	6	2	-	-	256,2 < 291,9 < 374,5	255,7 < 291,2 < 374,7	254,1 < 293,2 < 373,6
Zn45	12+3	-	5	4	6	-	-	252,4 < 299,3 < 385,2	252,2 < 300,1 < 386,1	252,5 < 300,4 < 384,9

Alle in der fehlgeordnet verfeinerten Struktur auftretenden Störungen, d. h. alle unphysikalisch kurzen interatomaren Abstände zwischen teilbesetzten Atomlagen, lassen sich durch die vorgenommene Auftrennung der Lagen zu einzelnen Clustern vollständig auflösen. Die mit der „Transformation“ der Zn-reichen in die Ir-reiche Grenzstruktur einhergehenden Änderungen in der lokalen Koordination der Atome sind hierbei zwar qualitativ und quantitativ beschreibbar (für beide Grenzstrukturen basiert die topologische Analyse der Koordination sowie die Analyse der interatomaren Abstandsverteilung auf der Basis einer *Dirichlet*-Zerlegung der Kristallstruktur;^[300, 301] siehe hierzu auch Abschnitt 8.3), eine Analyse der strukturellen Auswirkungen steht aber im Einzelnen noch aus.

Variation der effektiven Clustergrößen Neben der Variation der Besetzungsfaktoren als Funktion des Ir-Stoffmengenanteils wird auch eine Variation der Clusterdimensionen festgestellt. Zur quantitativen Abschätzung wird hierzu der Abstand r_C zwischen der besetzten oder unbesetzten CC-Lage (Mittelpunkt eines Clusters) und den kuboktaedrischen Clusterlagen (CO-Lagen; Eckpunkte des einhüllenden Polyeders eines Clusters) herangezogen. Dieser Abstand entspricht geometrisch dem Umkugelradius des Kuboktaeders. Als Index **C** wird hierbei die Clusternummer verwendet. Eine Übersicht über die ermittelten Werte gibt Tab. 40, eine schematische Abbildung der Radien zeigt Abb. 80.

Tab. 40: Effektive Clusterabmessungen und ihre Variation mit der chemischen Zusammensetzung innerhalb der Phasenbreite des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$. Für eine graphische Darstellung siehe Abb. 80.

Cluster Nr.	Cluster-typ	Effektive Clustergröße r_C /pm			Teilstruktur
		Kristall wh	Kristall wh	Kristall wh	
1	γ	405	404	403	invar.
2a	<i>bcc</i>	420	414	404	var.
2b	γ				
3a	α -Mn	478	496	460	var.
3b	γ				
4	Ti_2Ni	380	380	380	invar.

Den in Tab. 40 aufgelisteten Werten läßt sich entnehmen, daß die zusammensetzungsinvarianten Cluster im wesentlichen keiner Variation ihrer Größe unterliegen ($r_1, r_4 \approx \text{const.}$). Demgegenüber nimmt die Größe der zusammensetzungvariablen Cluster **2** und **3** mit zunehmendem Ir-Gehalt deutlich ab ($r_2 : 420 \rightarrow 404 \text{ pm}$; $r_3 : 478 \rightarrow 460 \text{ pm}$). Hierbei entspricht der effektive Clusterradius r_{2b} an der Ir-reichen Phasengrenze sehr gut dem für einen $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ Cluster beobachteten Radius ($r_1 \approx 404 \text{ pm}$). Die Abnahme beider Clusterradien r_2 und r_3 erklärt sich im Bild der statistischen Fehlordnung von Clustern durch den Austausch eines 27 Atome umfassenden Cluster vom *bcc*-Typ und eines 29 Atome umfassenden Clusters vom α -Mn-Typ durch jeweils einen 26 Atome umfassenden γ -Messing Cluster, in binärer bzw. unärer Form ($\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ bzw. Zn_{26} ; ein homoatomarer Li_{26} -Cluster vom Typ des γ -Messings ist im Festkörper beschrieben worden^[438]). Aufgrund der Verwendung eines Splitlagenmodells für den Kristall mit intermediärer Zusammensetzung läßt sich die Größe eines isolierten α -Mn Clusters (Zn_{29}) zu $r_{3a} = 496 \text{ pm}$ abschätzen, sowie

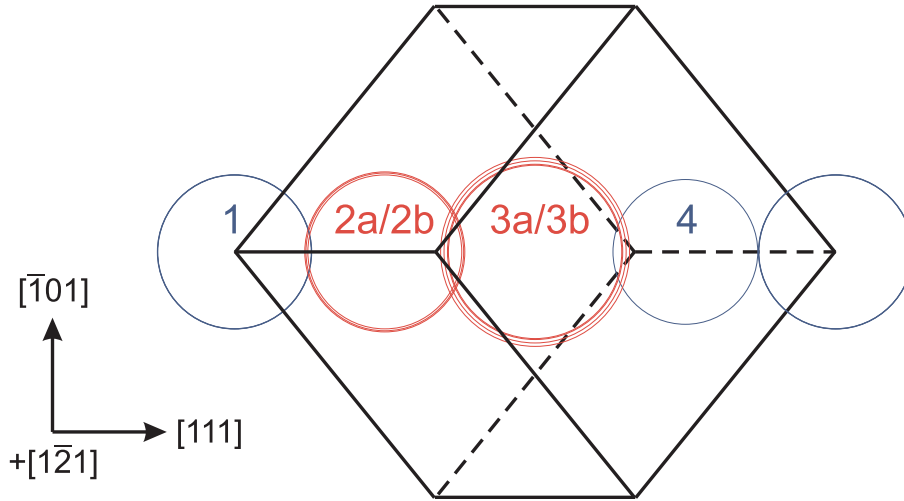


Abb. 80: Effektive Clusterabmessungen und ihre Variation mit der chemischen Zusammensetzung innerhalb der Phasenbreite des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$. Für die numerischen Werte siehe Tab. 40.

die Größe des isolierten γ -Messing Clusters (Zn_{26}) zu $r_{3b} = 455$ pm bestimmen. Es erscheint an dieser Stelle mitteilenswert, daß ein nur aus Zn-Atomen bestehender γ -Messing Cluster (Zn_{26}) ein um den Faktor 1,4 mal größeres Volumen einschließt, als ein baugleicher $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ Cluster (ein besetzungsfehlgeordneter Cluster mit $m \approx 1,35$ liegt entsprechend passend dazwischen):

$$r_{3b} = 455 \text{ pm } (\text{Zn}_{26}) > r_{2b} = 414 \text{ pm } (\text{Ir}_m\text{Zn}_{26-m}) > r_1 = 404 \text{ pm } (\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}).$$

Die große Diskrepanz der Clustergrößen wird hierbei, aufgrund der ansonsten ähnlichen Atomradien des Ir und Zn ($r_{\text{Ir}} = 135,7$ pm, $r_{\text{Zn}} = 133,5$ pm), auf eine deutlich andere Bindungssituation zurückgeführt (Kontraktion durch heteronukleare Wechselwirkungen). Die Analyse der effektiven Clusterradien bietet schließlich auch eine Erklärung für die weitgehende Konstanz des kubischen Gitterparameters trotz eines sich stark erniedrigenden Elementarzellinhaltes ($cF 406 \rightarrow cF 403$): da sich das Elementarzellvolumen kaum ändert, muß daraus geschlossen werden, daß die zusammensetzungsinvarianten und volumenkonstanten Cluster **1** und **4**, die zusammen ein Diamantnetzwerk bilden, die Rigidität der Struktur bestimmen. Demgegenüber können die zusammensetzungvariablen Cluster **2** und **3** ihre Ausdehnung flexibel und unabhängig voneinander der jeweiligen chemischen Zusammensetzung anpassen. Möglicherweise bestimmen die Grenzen dieser Anpassungsfähigkeit gerade auch die Phasenbreite des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$.

13.2.3 $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ als hierarchische Ordnungsvariante des Cuprit-Typs

Das vorgestellte Modell zur quantitativen Beschreibung der Fehlordnung und die zuvor diskutierte topologisch-geometrische Analyse der Kristallstrukturdaten des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ legen eine Zerlegung der Kristallstruktur in jeweils eine Ir-reiche, zusammensetzungskonstante, fehlordnungsfreie und eine Zn-reiche, zusammensetzungvariable, fehlordnungshaltige Teilstruktur nahe. Abb. 81 zeigt diese Zerlegung auf Basis der Clusterbeschreibung der Kristallstruktur.

Hervorgehoben sind darin jeweils nur die einhüllenden kuboktaedrischen Clusterlagen, in einer idealisierten Darstellung durch reguläre Kuboktaeder. Die farbliche Kennzeichnung der Kuboktaederflächen unterscheidet den invarianten (blau) und variablen (rot) Teil der Struktur. Die indivi-

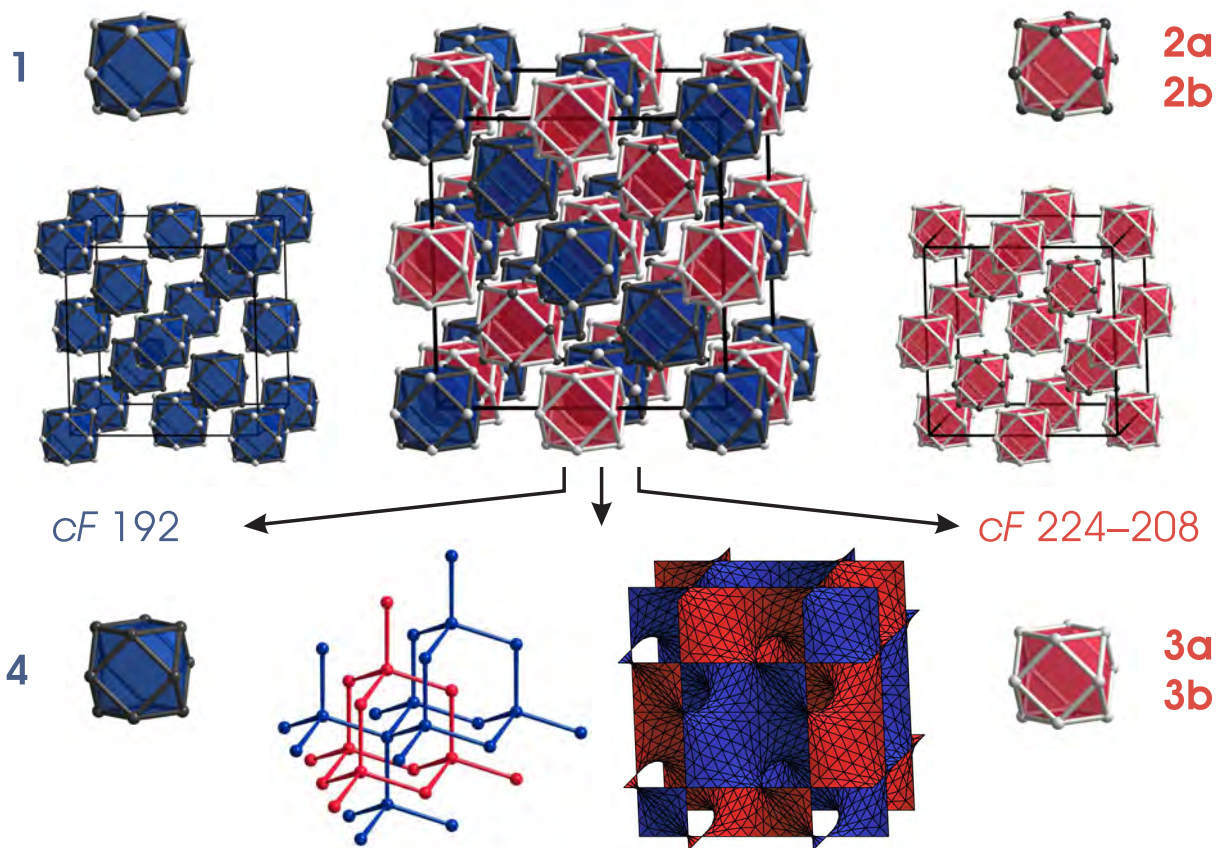


Abb. 81: Zerlegung der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ in einen zusammensetzungs-konstanten und -variablen Teil auf unterschiedlichen Ebenen der Abstraktion (Erläuterungen im Text).

duelle Färbung der Kuboktaederkanten und -ecken erlaubt die Zuordnung zu den einzelnen Clustertypen und korreliert mit dem Ir-Gehalt des jeweiligen Clusters ($4 > 1 > 2a/2b > 3a/3b$). Die Zerlegung der Struktur verdeutlicht, daß jeder Cluster für sich genommen eine kubisch flächenzentrierte Anordnung ausbildet, die Gesamtstruktur demnach aus 4 ineinander gestellten kubisch flächenzentrierten Gittern besteht. Jeweils zwei dieser cF -Gitter bilden dann eine der zueinander topologisch äquivalenten Teilstrukturen. Dieses Konstruktionsprinzip entspricht zwei sich gegenseitig kreungsfrei durchdringenden dreidimensionalen Netzwerken mit der Topologie der Diamantstruktur. Darin ähnelt das Aufbauprinzip des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ und seiner verwandten kubischen Überstrukturvarianten dem des Minerals Cuprit (Cu_2O). Die einwertigen Kupferionen werden darin, entsprechend ihrer d^{10} -Elektronenkonfiguration, linear durch Sauerstoffatome koordiniert, welche ihrerseits tetraedrisch von Kupferatomen umgeben sind (siehe [33], S. 188/189 für eine Abbildung). Die diamantartigen Netzwerke verlaufen entlang der sich durchdringenden, kongruenten Labyrinth der gleichnamigen dreifach periodischen Minimalfläche (D -Fläche von Schwarz). Die D -Fläche wirkt hierbei als Raunteiler, der die zusammensetzungsinvarianten von den -variablen Teilen der Struktur separiert. Den Zusammenhang zwischen den verschiedenen abstrakten Beschreibungen verdeutlicht noch einmal Abb. 82.

Zunächst erfolgt darin die Darstellung der Struktur durch idealisierte kuboktaedrische Cluster (Abb. 82 A). Die farbliche Zuordnung zur zusammensetzungsinvarianten oder -variablen Teilstruktur ist bereits getroffen, die Cluster sind jedoch durch die weitere Kennzeichnung noch voneinander unterscheidbar. Abb. 82 B zeigt die Abstraktion der Cluster auf einzelne Punkte (=

Pseudoatome), die nun farblich nur noch hinsichtlich ihrer Zugehörigkeit zu einer der beiden Teilstrukturen unterscheiden werden. Zusätzlich zur Elementarzelle eingezeichnete Linien verdeutlichen den formalen Aufbau der Struktur aus 8 Elementarzellen vom γ -Messingtyp. Die Überstrukturbildung erscheint so als eine Variante des Färbeproblems, bei der Atome durch Pseudoatome (Atomcluster) ausgetauscht sind. In Abb. 82 C sind gleichartig gefärbte Pseudoatome miteinander zu zwei sich kreuzungsfrei durchdringenden Diamantnetzwerken verbunden (vgl. Abb. 81 für eine alternative, d. h. im Raum gedrehte und einen veränderten Ausschnitt zeigende, Abbildung derselben interpenetrierenden Diamantnetzwerke). Lässt man nun die „Bindungen“ der Diamantnetzwerke gedanklich eine immer weitergehende laterale Ausdehnung (Verdickung) erfahren, bis die beiden Netzwerke überall dicht aneinander anliegen, erhält man eine raumteilende, dreifach periodische Minimalfläche mit kubischer Symmetrie, die der von *Schwarz* beschriebenen *D*-Fläche gleicht. Diese Fläche ist orientierbar, so daß zwei vollständig voneinander getrennte Labyrinth existieren können. Im Falle des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ separiert die *D*-Fläche die Ir-reichen

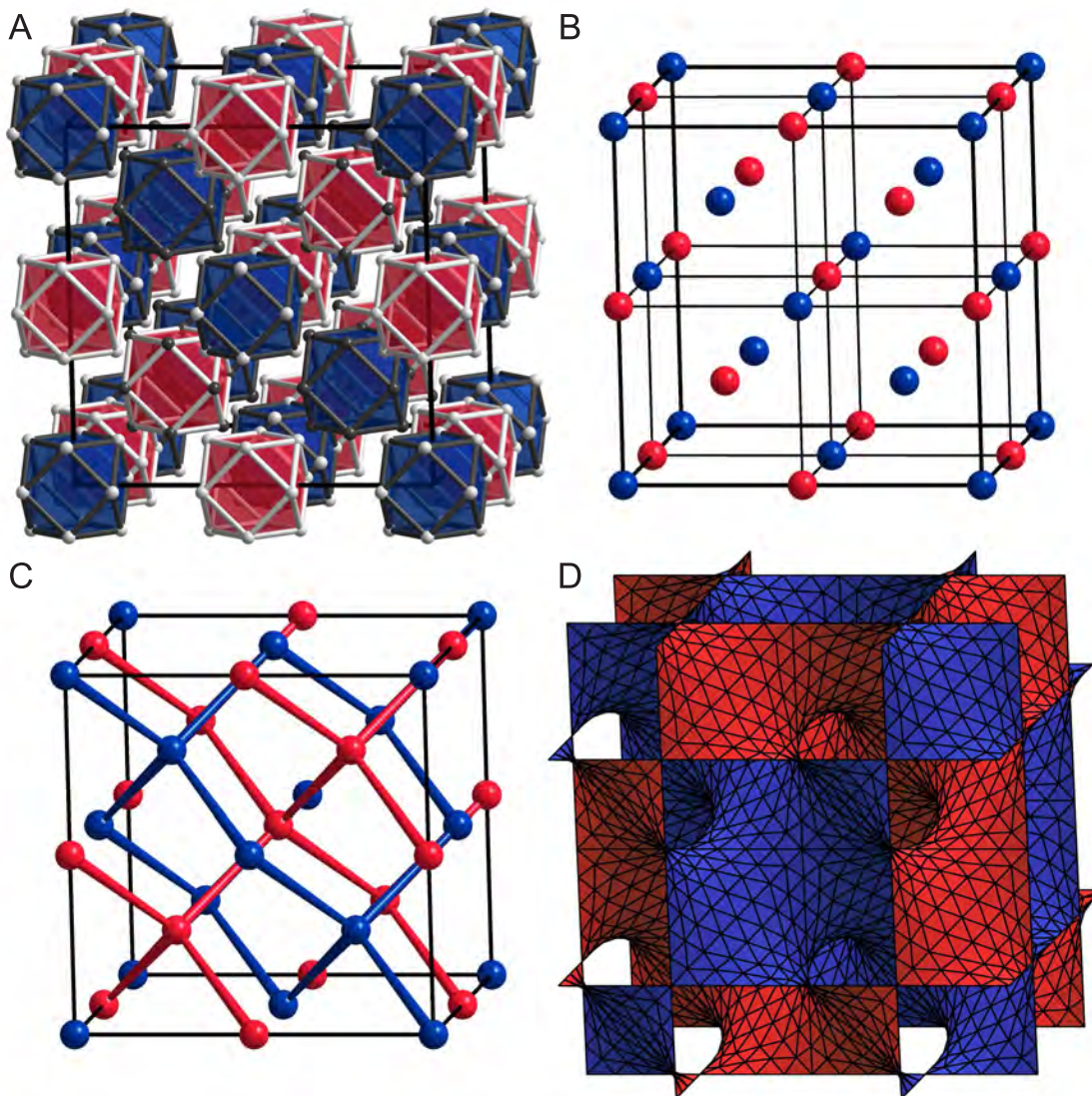


Abb. 82: Äquivalente abstrakte Darstellungen der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (längs $[1\bar{6}1]$; Erläuterungen im Text).

und ausgeordneten Bereiche der Kristallstruktur von den Zn-reichen und fehlgeordneten (die in Abb. 81 bzw. 82 gezeigte Darstellung wurde mittels der *SurfaceEvolver* Software^[324] erzeugt).

Die dreidimensional räumliche Trennung wie auch immer gearteter, verschiedenartiger Bereiche innerhalb einer Kristallstruktur ist hierbei ein allgemein anwendbares Strukturprinzip (siehe hierzu auch Abschnitt 8.4 und die darin zitierte Literatur), dessen Mächtigkeit sich vor allem bei den strukturell komplexesten intermetallischen Phasen zeigt. So lassen sich, basierend auf vergleichsweise einfachen quantenmechanischen Methoden wie der *extended-Hückel Theorie*, die Lagenpräferenzen in intermetallischen Phasen berechnen – aufgeteilt in elektronenreiche und -arme Lagen, relativ zu einer mittleren Elektronenzahl. Ein solches Vorgehen erlaubt z. B. eine quantenmechanisch begründete Neuinterpretation der Strukturbeschreibung des $\text{Rh}_7\text{Mg}_{44}$, einer homöotypen Struktur mit $(2a_\gamma \times 2a_\gamma \times 2a_\gamma)$ -Metrik, auf der Basis von Clusterfragmenten der Ti_2Ni Struktur.^[380] In einem anderen Fall, dem des NaCd_2 ,^[5, 439–441] bilden die in gleicher Weise bestimmten Lagenpräferenzen durch die *D*-Fläche separierbare polare und unpolare Teilbereiche der Kristallstruktur.^[325] Die NaCd_2 Phase besitzt hierbei, trotz ihrer vermeintlich einfachen stöchiometrischen Zusammensetzung, eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle, die beinahe 1200 Atome umfasst!

13.2.4 Strukturchemische Einordnung des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ als *Hume-Rothery* Phase

Strukturchemisch ordnet sich die Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ zunächst rein formal in eine Reihe intermetallischer Phasen ein (Tab. 41), die – binär, ternär oder quaternär zusammengesetzt – alle im selben Raumgruppentyp und mit ähnlicher Metrik kristallisieren, sich nur geringfügig in ihrer Lagenbesetzung (*Wyckoff* Sequenz) unterscheiden, und sich daher sämtlich als Überstrukturvarianten des β -Messings (*W*- bzw. *CsCl*-Typ) vom Index 216 klassifizieren lassen.

Die in Tab. 41 präsentierten Beispiele für homöotyp zum $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ kristallisierende Clusterstrukturen stellen sogar nur eine beschränkte Auswahl aller strukturell charakterisierten $(2a_\gamma)^3$ -Überstrukturen dar. *Hellner* und *Koch*,^[369] sowie *Parthé* et al.^[151] geben in jeweils anderem Kontext eine ähnliche Zusammenstellung von Strukturen.

Es sei an dieser Stelle auch darauf verwiesen, daß das Clustermodell nur eine Möglichkeit der Darstellung dieser komplexen kubischen Kristallstrukturen ist (vgl. die Vielfalt der Strukturbeschreibungen des γ -Messing Strukturtyps). Beispielsweise geben *Pearson* et al. eine allgemeine Analyse der Atomausordnung und Nachbarschaftsbeziehungen für $(2a_\gamma)^3$ -Überstrukturen der allgemeinen Zusammensetzung M_5N_{21} bzw. $\text{M}_{11}\text{N}_{41}$ ($= \text{M}_{5,5}\text{N}_{20,5}$).^[367] Die Struktur des Mg_6Pd wird von *Kreiner* et al. durch ein alternatives Clustermodell auf der Basis eines *Mackay*-Clusters beschrieben^[454] (in einem *Mackay*-Cluster ist ein Zentralatom aufeinanderfolgend von einem inneren Ikosaeder, einem Ikosidodekaeder und einem äußeren Ikosaeder umgeben). Eine alternative Strukturbeschreibung des $\text{Rh}_7\text{Mg}_{44}$ geben *Andersson*^[455] und jüngst *Berger, Lee* und *Hoffmann*.^[380] Schließlich sei die Möglichkeit benannt, die erwähnten Strukturen mithilfe dreidimensional verknüpfter Netzwerke zu beschreiben (als singuläre Netzwerke oder Kombinationen daraus); z. B. als Tetraedernetzwerke^[456] mit der Struktur des α -Mn als Repräsentant, oder über das Konzept der *Bauverbände* mit der Darstellung der Netzwerke als kristallographische Gitterkomplexe (hier: $W^*[4t_c]$ bzw. $W_{222}^*[4t_c] = F(12co) + F''(12co) + F'(12co) + F'''(12co)$ als allen Strukturen zugrundeliegender Gitterkomplex).^[369, 457]

Tab. 41: Ausgewählte $(2a_\gamma)^3$ -Überstrukturen mit Raumgruppentyp $F\bar{4}3m$ und isolierten Clustereinheiten in der Kristallstruktur. * = Anordnung der Clustertypen entsprechend ihrer Abfolge entlang einer ausgewählten Raumdiagonale mit der Wahl des Ursprungs und der Clusterorientierung (zwei mögliche Orientierungen der inneren/äußeren Tetraederlagen!) entsprechend dem γ -Messing Cluster **1** im $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$. ** = bcc' bezeichnet einen Cluster vom bcc -Typ mit Teilbesetzung.

Phase	$cF \dots$	a/pm	Clustertyp*				Lit.
Mg_6Pd	396	2010,8(2)	γ $\text{Pd}_4^{\text{OT}}\text{Mg}_{22}$	Ti_2Ni $\text{Pd}_4^{\text{OT}}\text{Mg}_{18}$	$\alpha\text{-Mn}$ Mg_{29}	Ti_2Ni $\text{Pd}_4^{\text{OT}}\text{Mg}_{18}$	[442]
$\text{Ir}_4\text{Mg}_{29}$	396	2011,48(3)	γ $\text{Ir}_4^{\text{OT}}\text{Mg}_{22}$	γ $\text{Ir}_4^{\text{OT}}\text{Mg}_{18}$	$\alpha\text{-Mn}(-\text{CC})$ Mg_{29}	Ti_2Ni $\text{Ir}_4^{\text{OT}}\text{Mg}_{18}$	[443]
$\text{Ir}_7\text{Mg}_{44}$	408	1871,0(2)	γ $\text{Ir}_4^{\text{OT}}\text{Mg}_{22}$	γ $\text{Ir}_6^{\text{OH}}\text{Mg}_{20}$	$\alpha\text{-Mn}(-\text{CC})$ Mg_{28}	Ti_2Ni $\text{Ir}_4^{\text{OT}}\text{Mg}_{18}$	[444]
$\text{Fe}_{22}\text{Zn}_{78}$	408	1796,3(10)	γ $\text{Fe}_8^{\text{IT,OT}}\text{Zn}_{18}$	γ $\text{Fe}_{14}\text{Zn}_{12}^{\text{CO}}$	$\alpha\text{-Mn}(-\text{CC})$ Zn_{28}	Ti_2Ni $\text{Fe}_4^{\text{OT}}\text{Zn}_{18}$	[445]
$(\text{Fe,Ni})\text{Zn}_{6.5}$	408	1808,38(53)	γ Zn_{26}	bcc/γ $(\text{Fe,Ni})_{10.68}^{\text{CC,OT,OH}}\text{Zn}_{16}$	$\alpha\text{-Mn}(-\text{CC})$ Zn_{28}	Ti_2Ni $(\text{Fe,Ni})_4^{\text{OT}}\text{Zn}_{18}$	[446]
$\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$	406-403	1822,1(4)	γ $\text{Ir}_4^{\text{OT}}\text{Zn}_{22}$	bcc/γ $\text{Ir}_{1-\delta+m}^{\text{CC,OT,OH}}\text{Zn}_{26-m}$	$\alpha\text{-Mn}/\gamma$ $\text{Zn}_{29-3\delta}$	Ti_2Ni $\text{Ir}_4^{\text{OT}}\text{Zn}_{18}$	diese Arbeit
Na_6Tl	412	2415,4(1)	γ $\text{Tl}_4^{\text{OT}}\text{Na}_{22}$	γ $\text{Tl}_8^{\text{IT,OT}}\text{Na}_{18}$	$\alpha\text{-Mn}(-\text{CC})$ Na_{28}	Ti_2Ni $\text{Tl}_4^{\text{OT}}\text{Na}_{18}$	[447]
$\text{MoZn}_{20.44}$	420	1846,4(1)	bcc' $\text{Zn}_{24.05}$	bcc' $\text{Mo}^{\text{CC}}\text{Zn}_{21.96}$	$\alpha\text{-Mn}(-\text{CC})$ Zn_{28}	Ti_2Ni $\text{Mo}_4^{\text{OT}}\text{Zn}_{18}$	[448]
$\text{Al}_{69}\text{Ta}_{39}$	432	1915,3(10)	bcc' $\text{Ta}^{\text{CC}}\text{Al}_{23}$	$\alpha\text{-Mn}$ $\text{Ta}_{12}^{\text{TT}}\text{Al}_{17}$	$\alpha\text{-Mn}$ $\text{Ta}_5^{\text{CC,OT}}\text{Al}_{24}$	γ $\text{Ta}_{16}^{\text{OT,CO}}\text{Al}_{10}$	[449]
$\text{Cd}_{45}\text{Sm}_{11}$	448	2169,9(3)	bcc $\text{Sm}_4^{\text{OT}}\text{Cd}_{23}$	$\alpha\text{-Mn}$ $\text{Sm}_{13}^{\text{CC,CO}}\text{Cd}_{14}$	$\alpha\text{-Mn}$ $\text{Sm}^{\text{CC}}\text{Cd}_{28}$	bcc $\text{Sm}_4^{\text{OT}}\text{Cd}_{25}$	[450]
$\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$	416	1798,0(7)	γ $\text{Sn}_4^{\text{OT}}\text{Cu}_{22}$	γ $\text{Sn}_{12}^{\text{CO}}\text{Cu}_{14}$	γ Cu_{26}	γ $\text{Sn}_6^{\text{OH}}\text{Cu}_{20}$	[451]
$\text{Li}_{21}\text{Si}_5$	416	1871,0(2)	γ $\text{Si}_4^{\text{OT}}\text{Li}_{22}$	γ $\text{Si}_6^{\text{OH}}\text{Li}_{20}$	γ $\text{Si}_6^{\text{OH}}\text{Li}_{20}$	γ $\text{Si}_4^{\text{OT}}\text{Li}_{22}$	[452]
$\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$	416	1809,1(1)	γ $\text{Pt}_4^{\text{OT}}\text{Zn}_{22}$	γ $\text{Pt}_{6-\delta}^{\text{OH}}\text{Zn}_{20+\delta}$	γ $\text{Pt}_{6-\delta}^{\text{OH}}\text{Zn}_{20+\delta}$	γ $\text{Pt}_4^{\text{OT}}\text{Zn}_{22}$	[453]

$\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ als *Hume-Rothery Phase* Die Frage ob es sich bei $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ um eine intermetallische Phase handelt, die den klassischen *Hume-Rothery* Regeln folgt, läßt sich in verschiedener Weise beantworten:

- (i) Den klassischen Elektronenabzählregeln folgend erwartet man für eine γ -messingartige Struktur eine Valenzelektronenkonzentration von ideal $e/a = 21/13 \approx 1,615$. Die Valenzelektronenkonzentration des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ berechnet sich aus der kristallchemischen Formel gemäß

$$e/a(\delta) = \frac{(7 + 7\delta) e_{\text{Ir}} + (97 - 11\delta) e_{\text{Zn}}}{(7 + 7\delta) + (97 - 11\delta)}, \quad (13.2.20)$$

d. h. in Abhängigkeit des Fehlordnungsparmeters δ , sowie der Valenzelektronenzahlen e_{Ir} , e_{Zn} der Elemente. Mit der Zuordnung $e_{\text{Ir}} = -1$ und $e_{\text{Zn}} = +2$ berechnet man Valenzelektronenkonzentrationen im Intervall $1,731 \leq e/a \leq 1,674$ für den Zusammensetzungsbereich $0,089 \leq \chi_{\text{Ir, obs}} = 0,109$ (vgl. Gl. 13.2.14) entsprechend dem Intervall $0,31 \leq \delta_{\text{obs}} \leq 0,58$ für den Fehlordnungsparmeter. Damit liegen die berechneten Valenzelektronenkonzentrationen im gesamten beobachteten Homogenitätsbereich der Phase über dem Erwartungswert

für eine γ -Messing Struktur (anders als im Falle der homöotyp kristallisierenden Phase $\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$,^[453] wo der vorgefundene Valenzelektronenkonzentrationsbereich den Idealwert des für γ -Messing Phasen typischen e/a -Verhältnisses miteinschließt). Der Erwartungswert von $e/a = 21/13$ ließe sich, bei sonst gleichen Voraussetzungen, erst für ein $\delta = 0,843$ erreichen. Folgt man der konventionellen Zählweise mit $e_{\text{Ir}} = \pm 0$ und $e_{\text{Zn}} = +2$ ergibt sich ein entsprechend ungünstigeres Verhältnis zwischen den abgeschätzten Valenzelektronenkonzentrationen und dem Erwartungswert, in diesem Fall wird der Idealwert auch bei $\delta = 1$ noch deutlich überschritten.⁵⁴

- (ii) Dennoch gibt es qualitative Argumente, warum man $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ als *Hume-Rothery* Phase auffassen sollte: Die quantitative Fassung des *Hume-Rothery* Konzeptes, die sich kurzgefasst auf die Formel „homöotype Strukturen bei gleicher, charakteristischer Valenzelektronenkonzentration“ bringen läßt, wird zwar von $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ sowie den meisten anderen in Tab. 41 versammelten Phasen *nicht* erfüllt, aber gerade die dort aufgeführten Beispiele belegen eindrucksvoll die nichtgenannte Implikation der quantitativen Regel, daß nämlich wirklich nur die Valenzelektronenkonzentration entscheidend ist, nicht aber die chemische Natur und das relative Verhältnis der beteiligten Elemente (wie dies bei isotypen Strukturen eines bestimmten Formeltyps $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z \dots$ sonst der Fall wäre). Trotz der Fülle an beteiligten Elementen – Al, Cd, Cu, Fe, Ir, Li, Mg, Mo, Na, Pd, Si, Sm, Sn, Ta, Tl, Zn – und trotz der unterschiedlichsten stöchiometrischen Verhältnisse – von $\text{AB}_{\sim 20}$ über AB_6 und $\text{AB}_{4,2}$ (= A_5B_{21}) zu $\text{AB}_{\sim 2}$ – kristallisieren alle in in Tab. 41 aufgelisteten Phasen in einer vom γ -Messing abgeleiteten Überstruktur mit $(2a_\gamma \times 2a_\gamma \times 2a_\gamma)$ -Metrik und $F\bar{4}3m$ als Raumgruppentyp und erfüllen dadurch qualitativ die Bedingungen einer *Hume-Rothery* Phase.
- (iii) Schließlich deutet im Falle des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ die beobachtete Korrelation der Fehlordnungsparameter, $m \approx 8\delta - 2$, auch auf eine quantitative Erfüllung der Hume-Rothery Regeln hin, nämlich dann, wenn man nur die *variable* Teilstruktur betrachtet: für $m = 0$ ergibt sich zwangsläufig ein $\delta \approx 1/4$, d. h. die untere Grenze des Stabilitätsbereichs der Phase wird allein durch die Mischbesetzung definiert. Für die obere Grenze des Stabilitätsbereiches gibt es keine solche „natürliche“ Randbedingung, da sich für $m = 10$ (für vollbesetzte OT- und OH-Lagen) eine bereits weit außerhalb des beobachteten Zustandsgebietes der Phase liegende Zusammensetzung berechnen würde (formal beschränkt die Kopplung zwischen den Fehlordnungsparametern den Besetzungsgrad schon deutlich früher, nämlich auf $m = 6$, da an dieser Stelle bereits $\delta = 1$ ist). Orientiert man sich dagegen an der beobachteten Phasenbreite dann erscheint $\delta \approx 3/4$ als möglicher Wert, dem dann der Wert $m = 4$ entspricht. In diesem Fall wäre die Substitutionsfehlordnung innerhalb der variablen Teilstruktur des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ auf die statistische Überlagerung eines idealtypischen γ -Messing Clusters der Zusammensetzung $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ und eines rein aus Zn-Atomen bestehenden γ -Messing Clusters zurückzuführen (die Existenzfähigkeit homoatomarer γ -Messing Cluster M_{26} im Festkörper ist für den Fall $\text{M} = \text{Li}$ nachgewiesen^[438]).

⁵⁴Geht man von der γ -Messing Phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ aus, läßt $e_{\text{Zn}} = +2$ unverändert und nimmt außerdem das ideale Verhältnis von $e/a = 21/13$ an, dann ergibt sich $21/13 = (4e_{\text{Ir}} + 44)/26$ und daraus $e_{\text{Ir}} = -1/2$.

Zusammenfassend kann man daher $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ in die Klasse der *Hume-Rothery* Phasen einordnen.

13.2.5 $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ als Approximant eines ikosaedrischen Quasikristalls

Für Derivatstrukturen der kubisch innenzentrierten Atomanordnung, die sich wie $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ als Überstrukturvariante des γ -Messing Strukturtyps mit $(2a_\gamma \times 2a_\gamma \times 2a_\gamma)$ -fach vergrößerter Elementarzelle beschreiben lassen, existieren weitreichende Strukturbeziehungen zu dekadagonalen^[414] und ikosaedrischen^[406] Quasikristallen, dergestalt, daß z. B. kristallographische Orientierungsbeziehungen zwischen symmetrisch ausgezeichneten Richtungen des Quasikristalls und der *bcc*-Derivatstruktur angegeben werden können (siehe auch [404] und [405]).⁵⁵ Ein Beispiel hierfür stellt die zinkreiche ternäre Phase $\text{Er}_{14}\text{Mg}_{23}\text{Zn}_{63}$ dar, deren Approximantencharakter umfassend belegt wurde.^[189, 406–410]

Der Approximantencharakter des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ läßt sich anhand der Intensitätsverteilung reziproker Schichten illustrieren. In den reziproken Schichten $(h h 0)$ ergibt sich für die intensivsten Reflexe ein pseudo-zehnzähliges Beugungsmuster (Abb. 83), das außerdem über einen irrationalen Skalierungsfaktor $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ selbstähnlich skaliert (Inflationssymmetrie). Die intensivsten Reflexe entsprechen hierbei den Gittervektoren (Flächenvektoren der ersten *Brillouin*-Zone), die im *Jones*-Modell für die Stabilisierung γ -messingartiger Strukturen ursächlich sind: $\{330\}$ und $\{411\}$ für die *Brillouin*-Zone des γ -Messing $\rightarrow \{660\}$ und $\{822\}$ für die Überstruktur mit $(2a_\gamma \times 2a_\gamma \times 2a_\gamma)$ -fach vergrößerter Metrik. Siehe hierzu auch die Arbeiten von *Lee* et al. für weitergehende Beziehungen zur höherdimensionalen Kristallographie und Quasikristallen.^[100, 437]

14 Strukturell ausdifferenzierte zinkreiche Phasen: Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{IrZn}_{8+\delta}$, $\text{sp-IrZn}_{8,8}$, IrZn_9 und IrZn_{13}

Einleitung Im Zn-reichen Teil des binären Ir–Zn-Systems existieren eine Reihe intermetallischer Phasen mit monokliner bzw. trikliner Symmetrie, die sich z. T. durch einen außerordentlich hohen Grad an struktureller Komplexität auszeichnen. Neben der Zn-reichen Hochtemperaturphase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, die in einem eigenen Kapitel abgehandelt wird (Abschnitt 13), sind dies die Phasen $\text{IrZn}_{8+\delta}$ (*mI* 154), $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ (*aP* 104), IrZn_9 (*mP* 394) und IrZn_{13} (*mC* 28). Die Phase IrZn_{13} wurde hierbei bereits von *Authmann* in seiner Diplomarbeit ausführlich beschrieben, weshalb in diesem Kapitel, aus Gründen der Vollständigkeit, lediglich eine kurze Zusammenfassung der darin beschriebenen Ergebnisse gegeben wird.

⁵⁵In ähnlicher Weise lassen sich die γ -messingartigen, orthorhombischen, pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen als Approximanten interpretieren.^[412]

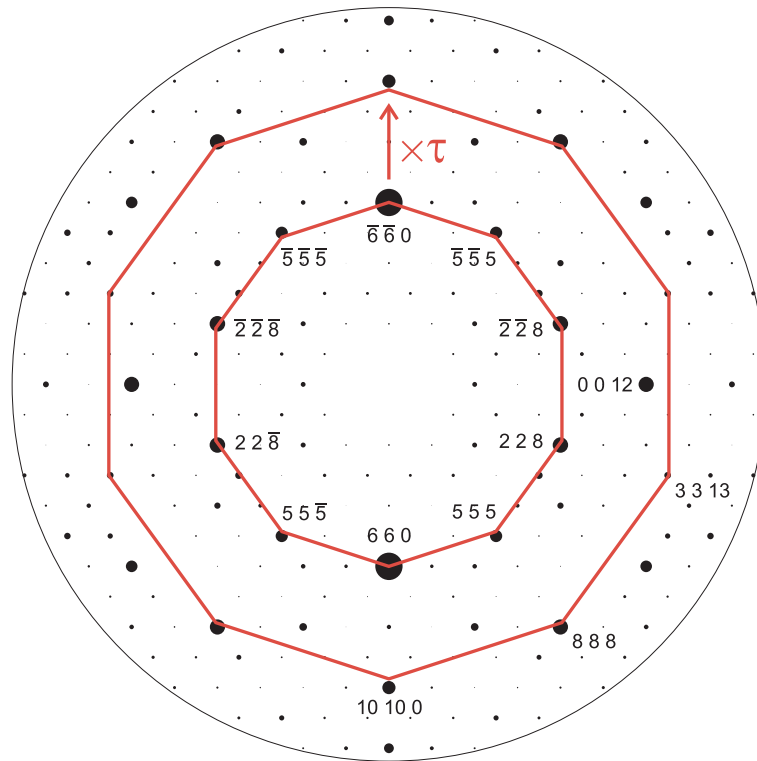


Abb. 83: Pseudo-dekagonale Intensitätsverteilung in reziproken Schnitten $\langle hh0 \rangle$ des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (hier: nullte Schicht in Zonenachsenrichtung $Z[1\bar{1}0]$, $[110]$ nach unten, $[001]$ nach rechts aufgetragen). Berechnung auf Grundlage der Strukturdaten aus der Einkristallstrukturanalyse an Kristall wh3m. Siehe im Vergleich hierzu auch die Beugungsbilder der monoklinen Raumtemperaturphase IrZn_{13} (Abschnitt 14.4).

14.1 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{IrZn}_{8+\delta}$

Einleitung Neben der kubischen Hochtemperaturphase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ und der monoklinen Tieftemperaturmodifikation IrZn_9 existiert mit $\text{IrZn}_{8+\delta}$ mindestens eine weitere Tieftemperaturmodifikation, die durch langsames Abkühlen aus der Hochtemperaturphase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ zugänglich ist.⁵⁶ Der Nachweis hierfür wurde zunächst durch Einkristallstrukturanalyse erbracht, da sich die pulverdiffraktometrische Phasenanalyse, aufgrund der ausgeprägten strukturellen Komplexität und den dadurch bedingt extrem reflexreichen Pulverdiffraktogrammen, als schwierig erweist.

14.1.1 Synthese und Kristallzucht

Die Synthese und Kristallzucht des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ erfolgte, zunächst in Anlehnung an die Synthese des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, durch ein gemeinsames Aufschmelzen der Elemente, ergänzt um eine sich anschließende Wärmebehandlung bei niedrigerer Temperatur.

Zuvor waren die empirischen Bedingungen gefunden worden, die eine Züchtung idiomorpher, gekappt tetraedrischer Kristalle des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ in reproduzierbarer Weise gestatteten,⁵⁷ so daß das ursprünglich verfolgte Ziel *nicht* in der Synthese und Kristallzucht einer noch unentdeckt

⁵⁶ IrZn_{13} zersetzt sich oberhalb von 580 °C unter Zn-Ausscheidung irreversibel zu IrZn_9 ;^[347] für $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ liegt noch keine phasenanalytische Einordnung vor.

⁵⁷Die Voraussetzung besteht darin, daß eingesetzte Ir-Pulver möglichst so in der Quarzglasampulle zu verteilen, daß es in dünner Schicht an der Ampullenwandung anhaftete.

gebliebenen Phase bestand, sondern die Züchtung von idiomorphen Kristallen des monoklinen Tieftemperaturphase IrZn_9 zum Zweck hatte.

Stattdessen führte eine Umsetzung einer Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{Ir}_{0,09}\text{Zn}_{0,91}$ ($\cong \text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ ($\delta = 0,31$) $\cong \text{Ir}_{9,17}\text{Zn}_{93,59}$) nach folgendem Temperaturprogramm

RT \rightarrow $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ \rightarrow $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (24 h) \rightarrow $0,1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ \rightarrow $650\text{ }^\circ\text{C}$ (\sim h) \rightarrow Q \rightarrow RT

zu Aufwachsungen von monoklin domatischen Kristallen mit tafelförmigem Habitus (Abb. 84 und 85) auf der Wandung der Quarzglasampulle ($\times 06$). Ähnlich wie im Falle des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ waren dieselben von kugelförmig erstarrten Zn-Partikeln umgeben, die den Hauptteil der Anhaftungen ausmachten. Eine zweite Probe wurde bei ansonsten gleichen Parametern nur bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, um ein Aufschmelzen zu vermeiden und eine Pulverprobe der gleichen Phase herzustellen ($\times 10$).

Aufgrund der Nähe zu anderen Zn-reichen Phasen erfordern weiterführende phasenanalytische Untersuchungen einen höheren Aufwand, als dies die vorläufigen Untersuchungen in dieser Arbeit darstellen. Daher kann noch keine belastbare Aussage über das Homogenitätsgebiet und die thermische Stabilität des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ getroffen werden. Weitere Untersuchungen hierzu wurden durch *Authmann* ausgeführt, z. T. jedoch mit widersprüchlichen Ergebnissen für Proben mit unterschiedlicher Herstellungsgeschichte.

Die Kristallzucht konnte jedoch mehrfach mit gleichem Ergebnis reproduziert werden, und um sicherzustellen, das Beugungsbild einer einphasigen Probe als Referenz vor sich zu haben, wurde eine Probe aus handverlesenen und zu Pulver zerkleinerten Kristallen pulverröntgenographisch vermessen (siehe Abb. 90).

14.1.2 Rasterelektronenmikroskopie und Mikroanalyse

Die erfolgreiche Kristallzucht dokumentieren Abb. 84 und 85, in denen aggregierte und einzelne Einkristalle des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ abgebildet sind.

Neben häufigen Ansammlungen hauchdünner tafelförmiger Kristalle (vor allem Abb. 84 A, B und D, wobei Abb. 84 B eine Ausschnittsvergrößerung von Abb. 84 A darstellt) werden auch vereinzelt kissenartig verdickte Kristallindividuen beobachtet (Abb. 84 C), die zwar ebenfalls miteinander verwachsen sind, sich aber aufgrund ihrer größeren mechanischen Stabilität nahezu zerstörungsfrei voneinander trennen lassen.

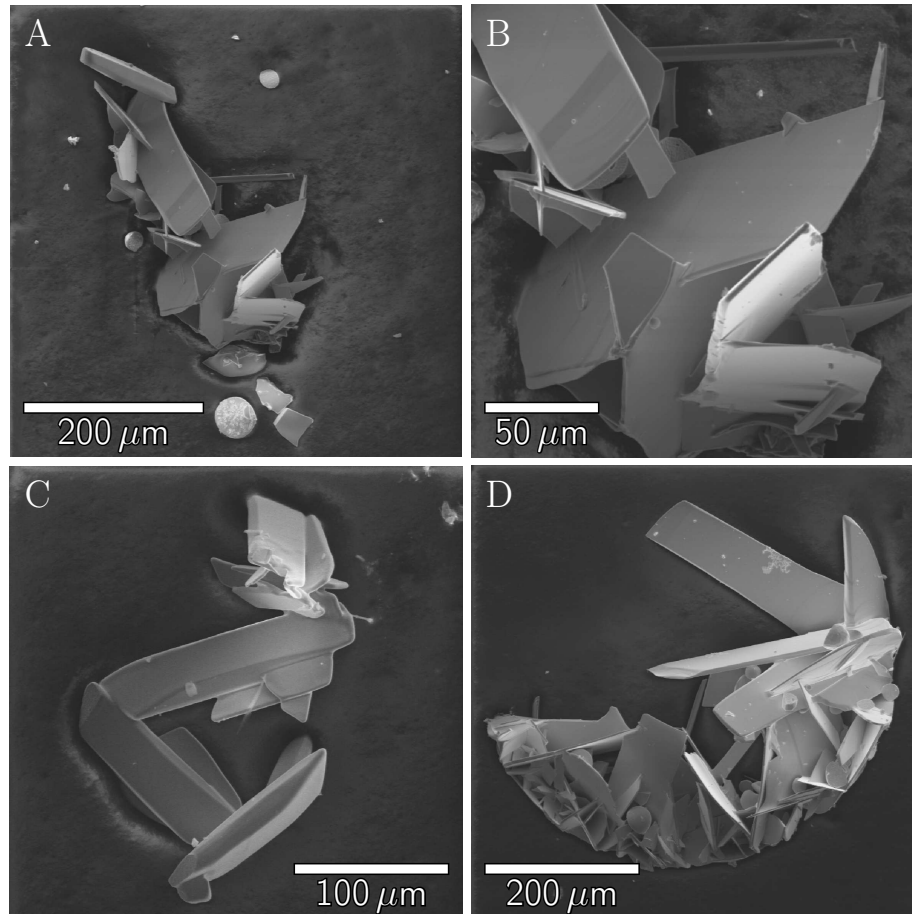


Abb. 84: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung von Kristallaggregaten des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ (A, B, D: $\times 12$; C: $\times 06$).

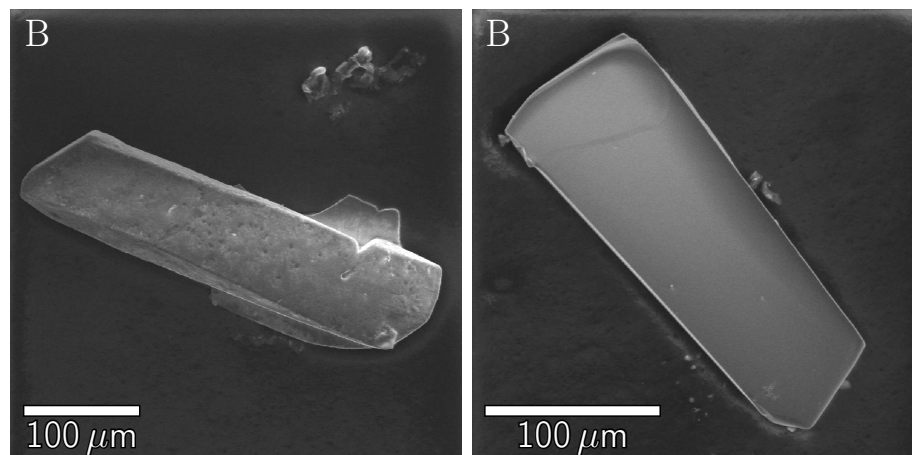


Abb. 85: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung von einzelnen Kristallen des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ (A: $\times 01$; B: $\times 06$).

Die in Abb. 85 (A und B) abgebildeten Kristalle wurden bereits relativ frei von Anhaftungen und Verwachsungen durch andere Kristalle derselben Phase vorgefunden bzw. mechanisch weitestgehend davon befreit. Den in Abb. 85 gezeigten Kristallen ist gemein, daß sie aufgrund ihrer relativen Dicke, hinsichtlich der Richtung ihrer geringsten Ausdehnung, eine einfachere Handhabung erlauben, als dies bei den in Abb. 84 gezeigten dünnen tafel- und nadeligen Kristallen überwiegend der Fall ist. Zugleich ergeben sich Vorteile hinsichtlich der Einkristallstrukturanalyse: aufgrund der verstärkten Bedeutung von Absorptionseffekten bei ungleichmäßig geformten

Kristallen (die korrigiert werden müssen) sind isometrische Kristalle, gleich ob so gewachsen oder präpariert, im allgemeinen vorzuziehen.

Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle wurden EDX-analytisch auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Einen Überblick über die an verschiedenen Proben erhaltenen Ergebnisse gibt Tab. 42. Die Proben lx01, yz06 und dw12 wurden hierbei auf ähnliche Weise hergestellt, wie bereits für die Probe lx06 geschildert.

Tab. 42: Ergebnisse der an verschiedenen Proben des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ durchgeführten EDX-Analysen. Die für die Probe lx01 berichteten Meßwerte wurden an dem in Abb. 85 B gezeigten Kristall erhalten. * = $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ ($\delta = 0,31$) $\cong \text{Ir}_{9,17}\text{Zn}_{93,59}$.

Meßpunkt Nr.	lx01		lx06		yz06		dw12	
	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	$\chi_{\text{Zn}}/\%$	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	$\chi_{\text{Zn}}/\%$	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	$\chi_{\text{Zn}}/\%$	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	$\chi_{\text{Zn}}/\%$
1	10,85	89,15	10,60	89,40	9,74	90,26	9,85	90,15
2	10,70	89,30	10,62	89,38	9,21	90,79	9,87	90,13
3	10,75	89,25	10,81	89,19	11,01	88,99	9,91	90,09
4	11,26	88,74			10,52	89,48	9,97	90,03
5	10,52	89,48			10,29	89,71	9,99	90,01
6					10,31	89,69		
7					9,93	90,07		
8					10,43	89,57		
$\bar{\chi}_M$	10,82	89,18	10,68	89,32	10,18	89,82	9,92	90,08
$\sigma(\bar{\chi}_M)$	0,28	0,28	0,12	0,12	0,55	0,55	0,06	0,06
Formel (nominell)	$\text{Ir}_{0,089}\text{Zn}_{0,911}$ *		$\text{Ir}_{0,089}\text{Zn}_{0,911}$ *		$\text{Ir}_{0,09}\text{Zn}_{0,91}$		$\text{Ir}_{0,10}\text{Zn}_{0,90}$	
Formel (EDX)	$\text{Ir}_{0,108(3)}\text{Zn}_{0,892(3)}$		$\text{Ir}_{0,107(1)}\text{Zn}_{0,893(1)}$		$\text{Ir}_{0,102(6)}\text{Zn}_{0,898(6)}$		$\text{Ir}_{0,0992(6)}\text{Zn}_{0,9008(6)}$	

Aufgrund der Art der Präparation,⁵⁸ bei der weniger die genaue Kontrolle der Zusammensetzung, als vielmehr das Wachstum guter Einkristalle im Vordergrund stand, weicht die Zusammensetzung der untersuchten Proben jeweils stärker von der nominellen Zusammensetzung ab, als dies bei einer herkömmlichen Umsetzung der Fall wäre. Gleichzeitig fällt die Schwankung der Zusammensetzung innerhalb einer Messung aber vergleichsweise gering aus und zeigt damit die homogene Zusammensetzung der gezüchteten Einkristalle an. Zwischen den Messungen verschiedener Proben ergeben sich auch nur geringfügige Unterschiede, was die prinzipielle Reproduzierbarkeit der Einkristallzüchtung belegt.

Die in Abb. 85 B und Abb. 85 D abgebildeten Kristalle wurden für die Einkristallstrukturanalyse eingesetzt (lx01m, lx06n). Im Falle des Kristalls aus Abb. 85 B erfolgte die Messung an der im Bild links befindlichen, unverwachsenen Hälfte, nach vorheriger mechanischer Abtrennung des restlichen Kristalls mit ungefährrer Halbierung des ursprünglichen Volumens (aufgrund dieser Bearbeitung besaß Kristall B ein, bezogen auf Absorptionseffekte, günstigeres relatives Seitenverhältnis von ungefähr 1 : 2 : 4).

⁵⁸Feinverteiltetes Ir-Pulver setzt sich, an der Ampullenwand anhaftend, über die Gasphase mit Zn-Dampf um.

14.1.3 Kristallstruktur

Bestimmung der Kristallstruktur Ausgangspunkt der Einkristallstrukturanalyse des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ bildeten die in Abb. 85 gezeigten, gut ausgebildeten Kristalle. Kristalle, wie der in Abb. 85 D abgebildete, wurden direkt der röntgenographischen Messung zugeführt, andere, wie der in Abb. 85 B abgebildete, wurden zuvor manuell von Anhaftungen weiterer Kristalle befreit und auf annähernd isometrische Abmessungen gekürzt.

Bei Testmessungen zeigte sich eine hinreichend gute Kristallqualität, so daß an verschiedenen Individuen vollständige Datensätze aufgenommen werden konnten. Erste Analysen legten eine einfach flächenzentrierte Elementarzelle mit monokliner Metrik nahe (mC bzw. mI), wobei die Suche nach einer höhersymmetrischen Metrik – mit dem XPREP Programm durchgeführt – auch eine allseits flächenzentrierte orthorhombische Elementarzelle von doppeltem Volumen als Alternative aus gibt:⁵⁹

```

Option A: FOM = 0.403 deg.  ORTHORHOMBIC  F-lattice  R(int) = 0.457 [ 5982]
Cell:    9.141 12.604 39.473  90.00  89.89  89.61  Volume:    4547.77
Matrix:  1.0000  1.0000  0.0000 -1.0000  1.0000  0.0000  1.0000  1.0000  2.0000
-----
Option B: FOM = 0.111 deg.  MONOCLINIC    C-lattice  R(int) = 0.107 [ 5489]
Cell:    9.141 39.473  7.760  90.07 125.70  89.89  Volume:    2273.88
Matrix: -1.0000 -1.0000  0.0000 -1.0000 -1.0000 -2.0000  1.0000  0.0000  0.0000
-----
Option C: FOM = 0.111 deg.  MONOCLINIC    I-lattice  R(int) = 0.107 [ 5489]
Cell:    7.760 39.473  7.810  89.94 108.10  89.93  Volume:    2273.88
Matrix: -1.0000  0.0000  0.0000 -1.0000 -1.0000 -2.0000  0.0000 -1.0000  0.0000
-----
[...]
-----
Option F: FOM = 0.000 deg.  TRICLINIC      P-lattice  R(int) = 0.101 [ 4399]
Cell:    7.760  7.810 20.250  97.60  97.50 108.10  Volume:    1136.94
Matrix:  1.0000  0.0000  0.0000  0.0000  1.0000  0.0000  0.0000  0.0000  1.0000

```

Diese wird zwar durch den um den vier- bis fünffach größeren internen R -Wert ausgeschlossen (Vergleich der rot und grün hervorgehobenen Zeilen), stellt jedoch einen interessanten Fall von metrischer Pseudosymmetrie dar: das reziproke Gitter *an sich* ist mit einer orthorhombischen Metrik vereinbar, das *intensitätsgewichtete* reziproke Gitter jedoch nur mit der niedrigeren monoklinen Symmetrie verträglich.⁶⁰ Der konkrete Fall ist aus einem zweiten Grund besonders interessant, erlaubt doch die „falsche“ orthorhombische Metrik eine Anbindung an den Strukturtyp des γ -Messings und dessen orthorhombischen Varianten, den pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen (mit $a = a_\gamma \approx 911$ pm, $b = \sqrt{2} a_\gamma \approx 1288$ pm und $c = \frac{n}{3} \sqrt{2} a_\gamma$ hier $n \approx 9$); siehe Abschnitt 16). Diese rein metrische Beziehung ist z. B. dann von Interesse, wenn es darum geht, die kristallographische Richtung zu bestimmen, die der kubischen $[1\ 1\ 1]$ -Richtung des γ -Messing Typs entspricht, da eine Zerlegung der Struktur in Schichten senkrecht hierzu Netze vom Typ der ω -Phase aufweisen sollte.

⁵⁹Geringe Abweichungen von den idealen Winkelmaßen von 90° sind hier programmtechnisch begründet, eine endgültige Verfeinerung der Gitterparameter erfolgt an anderer Stelle der Auswertung jeweils unter der Randbedingung idealer Winkelmaße (orthorhombisch: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, monoklin: $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$).

⁶⁰Als alternative Möglichkeit käme evtl. eine unentdeckte Verzwilligung in Betracht, die eine Lösung in der wahren höhersymmetrischen Elementarzelle unmöglich macht. Jedoch scheint es hierfür keinen plausiblen Mechanismus zu geben, ist es doch üblicherweise umgekehrt der Fall, daß Zwillingskristalle die höhere Symmetrie vermeintlich gut emulieren und die unentdeckte wahre Symmetrie niedriger anzusetzen ist.

Die ausgewählte Elementarzelle entspricht der Option C (grün hervorgehoben), in der außerdem die Transformationsmatrix hervorgehoben ist (blau; in Zeilennotation), die man benötigt, um von der einfach zu findenden triklinen Elementarzelle (Option F) zu dieser Zelle zu gelangen. Die Transformationsmatrizen für die direkte Transformation der mI - in die oF -Zelle, und zurück, lassen sich daraus leicht berechnen:

$$\mathbf{M}_{mI \rightarrow oF} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{M}_{oF \rightarrow mI} = \mathbf{M}_{mI \rightarrow oF}^{-1} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (14.1.1)$$

Auf der Grundlage dieser Zellwahl (mC bzw. mI) wurde anschließend die Integration und Reduktion der Daten vorgenommen. Die Analyse der Daten hinsichtlich systematischer Reflexauslöschungen ergab $C2/m$, Cm und $C2$ als mögliche Raumgruppen (Lauegruppe $2/m$). Verfeinerungen in der angenommenen zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ konvergierten zunächst, wobei jedoch, nach Auffinden der allermeisten Atome, Probleme hinsichtlich der Lagenbesetzung auftraten, die für eine Verfeinerung in der azentrischen Raumgruppe Cm (bzw. Im in anderer Aufstellung) sprachen. Eine Verfeinerung in dieser Raumgruppe ließ sich nach entsprechender Koordinatentransformation problemlos fortführen und lieferte das endgültige Strukturmodell, in dem, trotz der beachtlichen strukturellen Komplexität der Phase, alle Atomlagen anisotrop verfeinert werden konnten, bei ansonst sinnvollen Gütefaktoren und guten Residualwerten.

Metrik und Symmetrie $\text{IrZn}_{8+\delta}$ kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe Im (Nr. 8)⁶¹ mit Gitterparametern von $a = 776,1(3)$ pm, $b = 3946,7(3)$ pm, $c = 779,6(7)$ pm und $\beta = 108,17(3)^\circ$ (vgl. Tab. 43). Die innenzentrierte monokline Elementarzelle umfasst 154 Atome (*Pearson Symbol* $mI154$), mit 42 symmetrisch unabhängigen Atomen in der asymmetrischen Einheit (*Wyckoff* Sequenz 8, $b^{35}a^7$; Punktlagen $2a$ und $4b$). Von diesen entfallen 3 besetzte Punktlagen ($1 \times 2a$, $2 \times 4b$) auf Atome der Minoritätskomponente Ir, weitere 2 Lagen ($2 \times 4b$) sind in unterschiedlichem Ausmaß durch Ir und Zn gemischtbesetzt. Die kristallographischen und technischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ sind in Tab. 44 zusammengefasst. Die Strukturdaten enthält Tab. 45, die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tab. 46 aufgelistet.

Tab. 43: Am Vierkreisdiffraktometer an zwei verschiedenen Kristallen des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ bestimmte Gitterparameter.

Kristall	$2\theta_{\min}/^\circ$	$2\theta_{\max}/^\circ$	a/pm	b/pm	c/pm	$\beta/^\circ$	$V/10^6 \text{pm}^3$
lx01m	19,077	33,536	776,1(3)	3944,9(9)	780,9(2)	108,24(3)	2271(1)
lx06n	20,293	37,708	776,1(3)	3946,7(3)	779,6(7)	108,17(3)	2268,8(8)

⁶¹Raumgruppentyp Cm bei konventioneller Wahl der monoklinen Elementarzelle. Die hier angegebenen Gitterparameter und das Raumgruppensymbol entsprechen der dritten Wahl der monoklinen Elementarzelle; vgl. [361].

Tab. 44: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{IrZn}_{8+\delta}$.

Probe		lx01m
Chemische Formel, Formeleinheit		$\text{IrZn}_{8+\delta}$, $\text{Ir}_8\text{Zn}_{69}$
$x_{\text{Ir}}/\%$		10,39
Molmasse/ g mol^{-1}		5921,30
Kristallsystem, Raumgruppentyp, <i>Pearson</i> -Symbol	monoklin, $I m$ (Nr. 8, $\cong C m$, Zellwahl 3), mI	154
Z		2
a/pm		776,0(3)
b/pm		3944,9(10)
c/pm		780,9(2)
$\beta/^\circ$		108,24(3)
$V/10^6 \text{ pm}^3$		2270,5(11)
Röntgenographische Dichte $\rho_X/\text{g cm}^{-3}$		8,661
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}		56,542
Kristallfarbe, -glanz		silberfarben, metallisch
Kristallform, -habitus		polyedrisch
Kristallabmessungen/ mm^3		$0,02 \times 0,04 \times 0,06$
Diffraktometer, Strahlung, Monochromator	IPDS (Stoe & Cie.), Mo- $K\alpha$, Graphit	
T/K		293(3)
Abstand Kristall-IP/ mm		100
$\phi_{\text{min}} - \phi_{\text{max}}/^\circ$		0-270
$\Delta\phi/^\circ$		1
Belichtungszeit/ min		10
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}/^\circ$		4,12-40,74
Miller Index Bereich		$-7 \leq h \leq 7$ $-38 \leq k \leq 38$ $-7 \leq l \leq 7$
Anzahl gemessener Reflexe		6252
Vollständigkeit des Datensatzes		96,4
Datenreduktion	IPDS-Software ^[238] , X-RED ^[239] , X-SHAPE ^[240]	
Absorptionskorrektur	semiempirisch, ellipsoide Form (XPREP ^[458] „Psi-Scans“)	
min/max Transmission		0,00324 / 0,02593
Anzahl unabhängiger Reflexe nach Mittelung		2187
R_{int}		0,0663
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97) ^[241]	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix (SHELXL-97) ^[241]	
Anzahl verwendeter Reflexe		2187
davon beobachtet ($F_o > 4\sigma(F_o)$)		1235
Anzahl Parameter		360
$R_1(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)		0,0442
$R_1(F)$ (alle Daten)		0,0649
Gewichtungsfaktor		0,1
$wR_2(F^2)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)		0,1012
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)		0,1137
Goodness of Fit (F^2)		0,674
Absolute Struktur Parameter x		0,52(3)
Extinktionskoeffizient		0,000153(15)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}/\Delta\rho_{\text{max.}}$ ($10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$)		-2,352 / 1,919

Tab. 45: Kristallstrukturdaten des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ (Ix01m). * = fixierte Koordinaten; ** = f_{Ir} , $f_{\text{Zn}} = 1 - f_{\text{Ir}}$. M1 bis M14 (M15 bis M42) Atomlagen des primären (sekundären) Netzes.

Atom	Lage	x	y	z	f	U_{eq}
Ir1	2a	0,5*	1/2	0,5*	1	243(10)
Ir2	4b	0,1575(4)	0,71966(6)	0,5180(3)	1	243(9)
Ir3	4b	0,9990(6)	0,55919(6)	0,0009(6)	1	214(7)
M4	4b	0,6588(8)	0,66232(8)	0,0189(7)	0,739(14)**	215(11)
M5	4b	0,4992(8)	0,61447(11)	0,4982(7)	0,438(15)**	296(16)
Zn6	2a	0,8292(15)	1/2	0,4596(12)	1	140(20)
Zn7	4b	0,8311(14)	0,7215(2)	0,5590(14)	1	490(30)
Zn8	4b	0,1651(12)	0,60817(16)	0,5246(10)	1	233(19)
Zn9	4b	0,6775(15)	0,55253(19)	0,0384(13)	1	370(20)
Zn10	4b	0,3282(13)	0,6644(2)	0,0404(12)	1	440(30)
Zn11	4b	0,9913(13)	0,6688(2)	0,9857(11)	1	320(20)
Zn12	4b	0,8343(17)	0,6129(2)	0,4939(16)	1	395(19)
Zn13	4b	0,3309(12)	0,44207(14)	0,9682(10)	1	160(20)
Zn14	4b	0,4894(12)	0,72305(15)	0,4834(12)	1	210(20)
Zn15	2a	0,5294(17)	1/2	0,1736(14)	1	360(30)
Zn16	2a	0,1146(16)	1/2	0,9066(12)	1	250(30)
Zn17	2a	0,9032(17)	1/2	0,1130(14)	1	250(30)
Zn18	2a	0,1760(19)	1/2	0,5411(16)	1	430(30)
Zn19	2a	0,4582(16)	1/2	0,8320(13)	1	260(30)
Zn20	4b	0,1961(14)	0,72157(17)	0,1924(11)	1	360(30)
Zn21	4b	0,7038(13)	0,6632(2)	0,6948(10)	1	450(30)
Zn22	4b	0,0382(13)	0,5520(2)	0,6768(10)	1	400(20)
Zn23	4b	0,2312(14)	0,6008(2)	0,2091(11)	1	450(20)
Zn24	4b	0,5522(13)	0,6077(2)	0,1702(10)	1	380(20)
Zn25	4b	0,6105(13)	0,55679(19)	0,3829(11)	1	330(20)
Zn26	4b	0,2571(14)	0,77897(18)	0,4010(13)	1	400(20)
Zn27	4b	0,3943(12)	0,44294(15)	0,6217(11)	1	280(20)
Zn28	4b	0,0499(13)	0,66476(19)	0,6525(11)	1	350(20)
Zn29	4b	0,4061(14)	0,6856(2)	0,7448(13)	1	530(20)
Zn30	4b	0,0423(14)	0,77877(16)	0,6248(13)	1	370(20)
Zn31	4b	0,1016(12)	0,61211(19)	0,8564(10)	1	270(20)
Zn32	4b	0,9011(14)	0,7468(2)	0,2618(13)	1	510(20)
Zn33	4b	0,2718(13)	0,6641(2)	0,3869(14)	1	480(30)
Zn34	4b	0,2541(12)	0,4659(2)	0,2605(11)	1	317(17)
Zn35	4b	0,6066(11)	0,66799(16)	0,3463(9)	1	200(19)
Zn36	4b	0,9247(14)	0,67756(19)	0,2951(11)	1	380(20)
Zn37	4b	0,4379(13)	0,6160(2)	0,8167(10)	1	320(20)
Zn38	4b	0,1217(12)	0,72328(16)	0,8500(10)	1	230(20)
Zn39	4b	0,9569(12)	0,55699(16)	0,3324(10)	1	240(20)
Zn40	4b	0,7446(14)	0,5328(2)	0,7410(12)	1	600(30)
Zn41	4b	0,8945(14)	0,61558(17)	0,1518(15)	1	530(30)
Zn42	4b	0,7551(15)	0,6002(3)	0,8055(17)	1	950(40)

Tab. 46: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ ($\times 01\text{m}$, in pm^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir1	240(20)	247(18)	250(18)	0	82(15)	0
Ir2	280(19)	213(13)	214(15)	-7(11)	46(12)	15(10)
Ir3	252(17)	207(12)	196(13)	-6(12)	88(11)	-14(11)
M4	230(20)	191(16)	197(16)	0(15)	35(12)	37(12)
M5	280(30)	290(20)	310(20)	-10(20)	71(16)	38(18)
Zn6	210(60)	140(50)	100(50)	0	80(40)	0
Zn7	310(60)	540(60)	560(70)	-70(40)	50(50)	20(30)
Zn8	350(50)	120(30)	290(40)	50(30)	180(30)	-90(30)
Zn9	450(60)	240(40)	420(50)	30(40)	150(40)	-80(30)
Zn10	270(60)	490(50)	470(60)	-10(40)	-20(40)	30(30)
Zn11	240(50)	530(40)	170(40)	-80(40)	30(30)	120(30)
Zn12	300(40)	350(30)	550(40)	-40(30)	160(30)	-180(30)
Zn13	240(50)	80(30)	240(40)	-40(30)	190(30)	10(20)
Zn14	190(50)	200(40)	290(50)	40(30)	130(30)	50(30)
Zn15	420(80)	370(70)	350(60)	0	210(50)	0
Zn16	370(70)	270(50)	110(40)	0	70(40)	0
Zn17	490(80)	70(40)	260(50)	0	210(50)	0
Zn18	460(80)	470(70)	280(60)	0	10(50)	0
Zn19	240(70)	220(60)	270(60)	0	20(50)	0
Zn20	580(70)	340(50)	200(40)	10(40)	200(40)	-10(30)
Zn21	620(60)	470(50)	230(40)	-80(50)	80(40)	-200(30)
Zn22	520(60)	480(50)	270(40)	-70(40)	220(40)	-80(30)
Zn23	460(60)	510(50)	340(40)	-130(40)	80(30)	-280(30)
Zn24	420(60)	360(40)	320(40)	-50(40)	80(40)	30(30)
Zn25	340(60)	360(50)	350(40)	-10(30)	190(40)	40(30)
Zn26	390(70)	320(40)	510(50)	10(30)	190(40)	110(30)
Zn27	440(60)	90(30)	300(40)	-100(30)	80(30)	-60(20)
Zn28	510(60)	140(40)	350(40)	-10(30)	80(40)	-20(30)
Zn29	440(60)	540(50)	520(40)	30(40)	20(40)	380(40)
Zn30	400(60)	130(40)	590(50)	10(30)	170(40)	40(30)
Zn31	350(50)	220(40)	280(40)	0(30)	170(40)	20(30)
Zn32	440(50)	620(50)	370(30)	10(40)	0(30)	160(30)
Zn33	390(60)	390(50)	750(60)	-100(40)	300(50)	-10(40)
Zn34	220(40)	500(40)	260(30)	-60(30)	120(30)	30(30)
Zn35	320(50)	110(30)	190(30)	-10(30)	90(30)	10(20)
Zn36	290(40)	500(40)	320(30)	20(30)	70(30)	-30(30)
Zn37	380(50)	320(40)	310(40)	-30(30)	180(30)	90(30)
Zn38	380(60)	160(40)	120(40)	10(30)	60(40)	30(20)
Zn39	230(50)	220(40)	260(40)	0(30)	70(30)	30(30)
Zn40	320(50)	1090(70)	430(40)	-250(40)	190(30)	-490(50)
Zn41	580(60)	100(30)	1040(60)	200(30)	430(50)	140(30)
Zn42	250(50)	1140(70)	1340(80)	-10(50)	80(40)	870(70)

Die Qualität eines Datensatzes und die Richtigkeit der angenommenen Metrik und Symmetrie kann allgemein anhand von Schnitten des reziproken Raumes bewertet und nachvollzogen werden. Im Fall des IrZn_8 besteht ein Motiv für eine Abbildung ausgewählter Schnitte in der Dokumentation der ungefähr 4 nm langen Translationsperiodizität (Abb. 86).

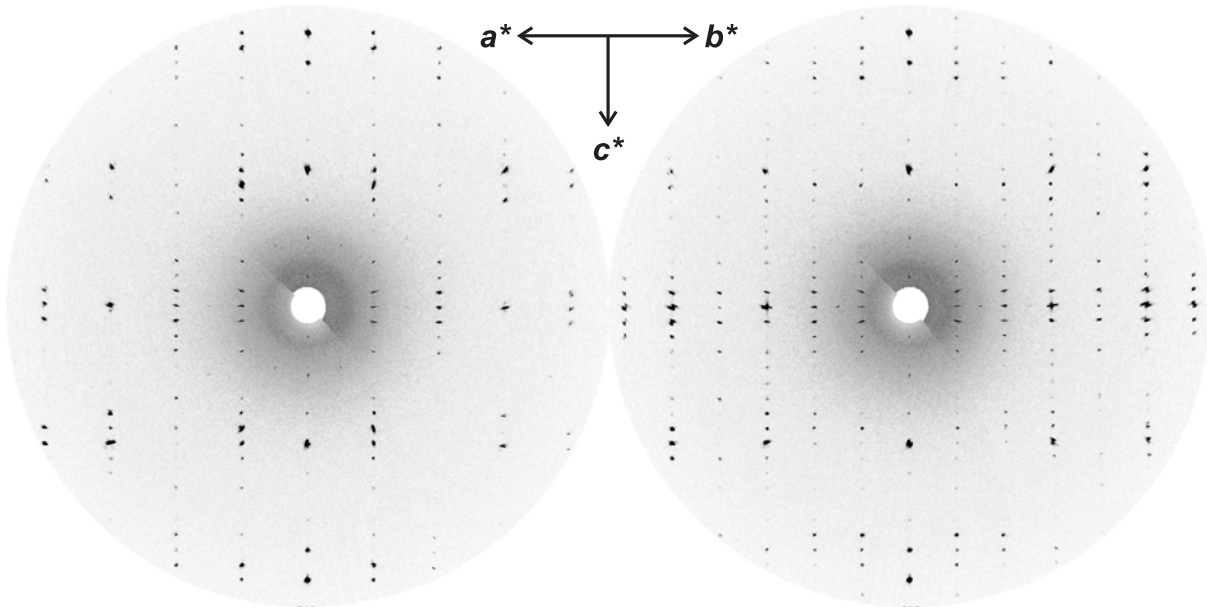


Abb. 86: Schnitte des reziproken Raumes des IrZn_8 , welche die etwa 4 nm lange maximale Translationsperiodizität illustrieren. Die Orientierung der Schnitte entspricht den $0kl$ und $h0l$ Ebenen, bezogen auf eine Indizierung der Reflexe mittels einer orthogonalen Elementarzelle – $a \approx 0,91$ nm, $b \approx 1,26$ nm, $c \approx 3,94$ nm – die metrisch äquivalent zur einfach zentrierten (mI bzw. mC), monoklinen Elementarzelle ist (metrische Pseudosymmetrie; vgl. Erläuterungen im Text).

Die in Abb. 86 gezeigten Schnitte sind noch aus einem weiteren Grund interessant. Sie zeigen, daß ein Großteil aller durch das reziproke Gitter beschriebenen Reflexe eine vergleichsweise schwache Intensität besitzen, während die intensitätsstarken Reflexe, die entlang der c^* -Achse liegen, sich z. T. durch eine sinusförmige Intensitätsmodulation auszeichnen. Eine ähnliche Intensitätsverteilung beobachtet man auch für das intensitätsgewichtete reziproke Gitter des IrZn_9 (nicht abgebildet). Beide Phänomene – ein ausgelichtetes intensitätsgewichtetes reziprokes Gitter und eine, entlang mindestens einer ausgezeichneten Richtung erfolgende, gleichmäßig an- und abschwelende Intensitätsmodulation – sind charakteristische Kennzeichen einer modulierten Struktur. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht versucht, ein Strukturmodell zu entwickeln, das der vorliegenden kommensurablen oder inkommensurablen (d. h. annähernd kommensurablen) Modulation Rechnung trägt, obwohl ein solches Strukturmodell prinzipiell die Anzahl der mindestens notwendigen, zu verfeinernden Parameter erheblich reduzieren sollte. In Anbetracht des ubiquitären Vorkommens ω -artiger Struktur motive (alternativ: β - bzw. γ -messingartiger Struktur motive) bei der Mehrheit der binären Phasen scheint die Beschreibung der Mehrzahl oder sogar aller binärer Phasen des Ir-Zn-Systems als (in-)kommensurabel modulierte Phasen als die systematischste aller möglichen Vorgehensweisen.

Strukturbeschreibung Die Kristallstruktur des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ besitzt trotz ihrer strukturellen Komplexität – bemessen an der niedrigen, monoklinen Symmetrie, dem Elementarzellinhalt von 154 Ato-

men (77 Atomen in der primitiven Elementarzelle) bzw. der Anzahl von 42 kristallographisch unabhängigen, besetzten Punktlagen – eine vergleichsweise einfache Strukturbeschreibung:

- (i) Die Parallelprojektion der Kristallstruktur zeigt eine alternierende Abfolge ebener und gewellter Schichten (Abb. 87). Die ebenen Schichten enthalten die Atomlagen der Minoritätskomponente Ir, die gewellten Schichten bestehen nur aus Zn-Atomen.

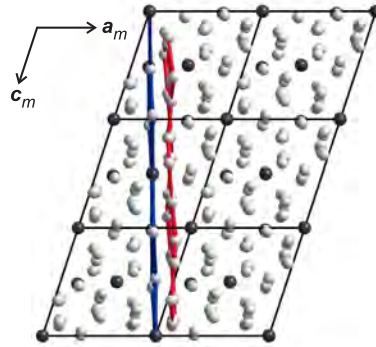


Abb. 87: Alternierende planare (blau) und gewellte (rot) Schichten in der Kristallstruktur des IrZn_{8+δ} (1×01). Die Schichtebene wird durch das Vektorprodukt $[0\ 1\ 0] \times [1\ 0\ 3]$ aufgespannt, der Schichtnormalenvektor entspricht annähernd dem Translationsvektor $[1\ 0\ 0]$.

- (ii) Die Parallelprojektion eines Schichtpaketes aus planarer und gewellter Schicht senkrecht zur Schichtebene zeigt das Strukturmotiv einer Defektvariante der ω-Phase (Abb. 88). Im wesentlichen werden alle bereits am IrZn₃ beschriebenen Phänomene erneut beobachtet, wie z. B. die spezielle Art der formalen Defektbildung (Sanduhrmotiv; in Abb. 88 grün hervorgehoben; siehe hierzu auch Abb. 193 in Kapitel 19) oder die bevorzugte Ausordnung der Ir-Atome auf Lagen des sekundären Netzes.

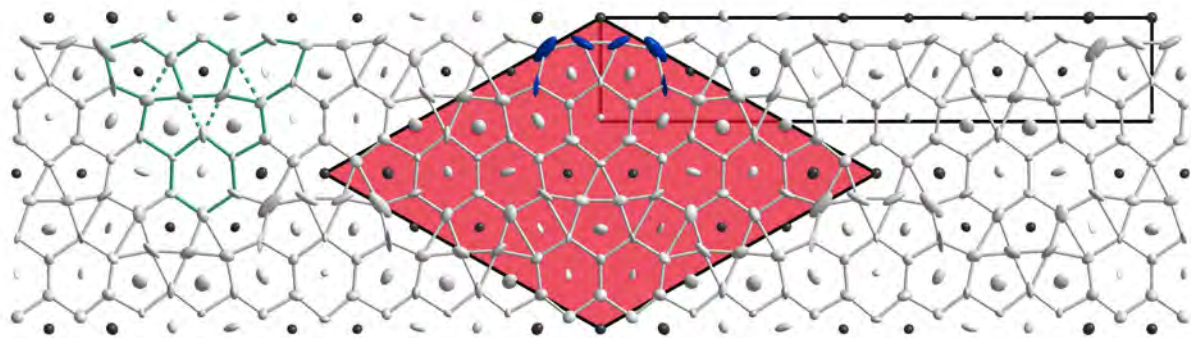


Abb. 88: Projektion der Struktur des IrZn_{8+δ} entlang \mathbf{a} . Hervorgehoben sind ein Strukturmotiv der formalen Defektstelle (grün), Atomlagen mit auffälligen anisotropen Auslenkungsellipsoiden (blau), sowie eine pseudo-hexagonale Elementarzelle des Schichtpaketes.

- (iii) Die parallel zu $(3\ 0\ \bar{1})$ verlaufenden Schichten lassen sich schließlich durch eine quasi-zweidimensionale, pseudo-hexagonale Elementarzelle mit $a_h = 2264,6\text{ pm} \approx \frac{b_m}{\sqrt{3}}$ und $\gamma_h = 121,14^\circ$ ($\gamma_h' = 58,86^\circ$) beschreiben (Abb. 89). Wie bereits aus Abb. 87 ersichtlich, reicht die Kenntnis eines hinreichend großen Bereichs eines Schichtpaketes aus (die

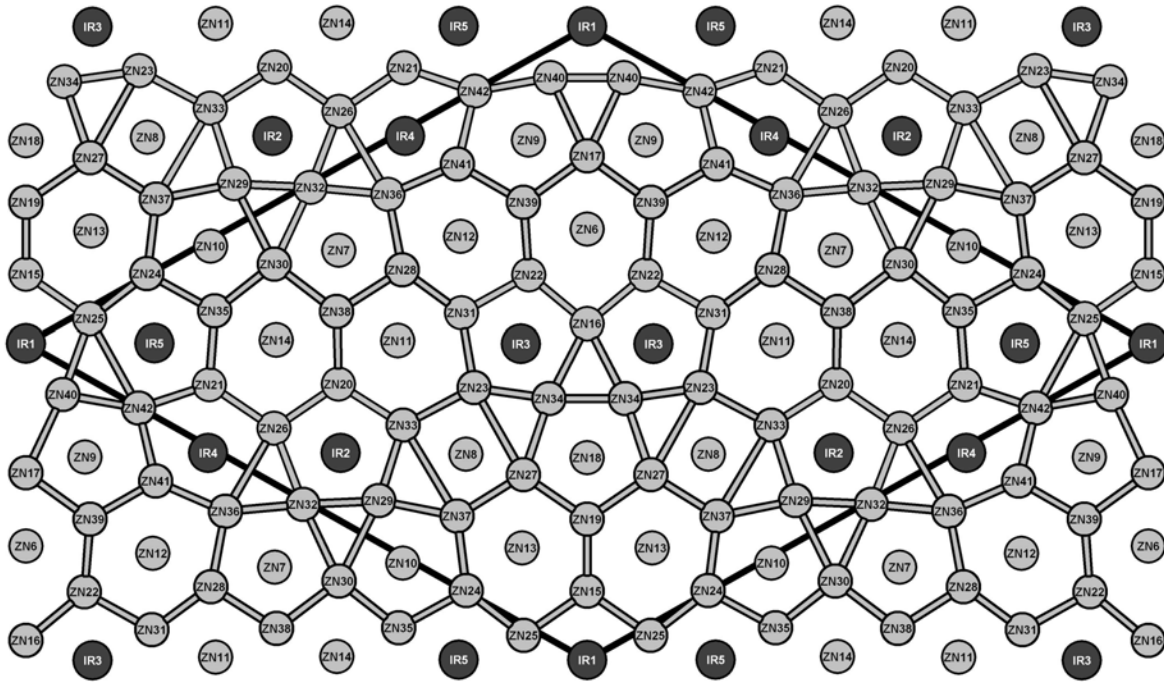


Abb. 89: „Elementarzelle“ eines Schichtpaketes aus Abb. 88, das alle Atomlagen mindestens einmal enthält und insgesamt die Hälfte der Atome in einer Elementarzelle des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ erfasst.

Translationsperiodizität der Schicht ist nach einem „vektoriellen Schritt“ entlang der monoklinen $[103]$ -Richtung erreicht), um damit sämtliche Atome innerhalb der Elementarzelle zu beschreiben (ähnliches beobachtet man im Falle des IrZn_9 ; vgl. Abschnitt 14.3).

Der in Abb. 88 gezeigte Strukturausschnitt offenbart auch in negativer Weise die große Ähnlichkeit zur Struktur des IrZn_3 , insofern sich eine Reihe von anisotropen Auslenkungsparametern durch eine physikalisch wenig plausible Form auszeichnet (in Abb. 88 blau hervorgehoben; die Ellipsoide der thermischen Auslenkung sind hierbei für eine 90%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet). Die Verfeinerbarkeit der Struktur mittels anisotroper Auslenkungsparameter für alle Atomlagen ist hierbei empfindlich von der vorgenommenen Absorptionskorrektur abhängig (im konkreten Fall erwies sich eine empirische Absorptionskorrektur diesbezüglich besser, als die üblicherweise vorgenommene numerische). Dennoch wurde ein schlechter verfeinerbares Strukturmodell mit positiv-definiten anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atomlagen einem besseren, isotrop verfeinerbaren Strukturmodell vorgezogen, da selbst die physikalisch am wenigsten plausible Form eines thermischen Ellipsoids, im Falle der ω -Defektvarianten, wertvolle Hinweise auf die Lage und Orientierung der formalen Defektstellen liefert (vgl. hierzu die Diskussion für den Fall des IrZn_3 , speziell Abb. 195 in Kapitel 19). Analysiert man in diesem Sinne anhand von Abb. 88 die Lage und Orientierung der am stärksten elongierten (blau hervorgehobenen) Auslenkungsellipsoide, dann erkennt man, daß ein Teil der vorgefundenen Fehlordnung auf eine geometrische Frustration der formalen Defektstellen zurückzuführen sein dürfte. Die geometrische Frustration wird auch anhand des (grün hervorgehobenen) abgebildeten Sanduhrmotivs deutlich, speziell wenn man die gestrichelt gezeichneten Verbindungslinien betrachtet. Anstelle eines Sanduhrmotivs mit einer asymmetrisch lokalisierten einzelnen Defektstelle (wie im Fall des IrZn_3 ; vgl. Abb. StrukturIrZn3Co2Zn15), beobachtet man ein Motiv mit *zwei*, nunmehr direkt

benachbarten, Defektstellen (siehe hierzu auch die in Gl. (14.1.2) wiedergegebene Defektformel mit zwei angenommenen formalen Defektstellen). Die pseudo-zweizählige lokale Symmetrie des Defektmotivs bleibt hierbei interessanterweise erhalten.

Auf die zuvor beschriebene Weise erfolgt zugleich eine Anbindung der Struktur des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ z. B. an die Strukturen des IrZn_{13} , das ebenfalls monoklin kristallisiert (in der Raumgruppe C/m) und des IrZn_3 , das als prototypische Defektvariante der ω -Phase gelten kann.

Entsprechend dem am Beispiel des IrZn_3 entwickelten Konzept läßt sich die Formelschreibweise

$$\text{IrZn}_{8+\delta} \cong \left\{ (\text{Ir}_{7,5}\text{Zn}_{19,5})(\text{Zn}_{50}\square_4) \right\}_{Z=2} \approx \text{IrZn}_{9,2} \quad (14.1.2)$$

entwickeln (Zusammensetzung wie in der Kristallstruktur). Die Begründung hierfür ergibt sich wie folgt: wie aus Abb. 88 hervorgeht kann eine Schicht durch eine quasi-zweidimensionale, pseudo-hexagonale Elementarzelle beschrieben werden, die gegenüber einer primitiven Elementarmasche des sekundären Netzes eine um den Faktor 27 größere Elementarzelle mit $(\sqrt{27} a_h \times \sqrt{27} a_h)$ -Metrik besitzt. Der hexagonale Gitterparameter des Untergitters ergibt sich hierbei zu $\sqrt{27} a_h \approx \frac{b_m}{\sqrt{3}} \approx 2278 \text{ pm}$ (mit b_m als monoklinem b -Gitterparameter). Das sekundäre Netz besteht demnach aus 27 Atomen, und ein hypothetisches defektfreies primäres Netz bestünde aus $2 \times 27 = 54$ Atomen. Zusammengenommen sind dies 81 Atome, berücksichtigt man ferner den Faktor, der sich aus der Innen- (2D) bzw. Flächenzentrierung (3D) der Elementarzelle ergibt, dann erhält man insgesamt $2 \times 81 = 162$ Atome. Die real vorgefundene Anzahl beträgt aber nur 154 Atome, so daß sich $162 - 154 = 8$ formale Defektstellen, d. h. vier pro pseudo-hexagonaler Elementarzelle ergeben. Damit ergibt sich die Zahl der Zn-Atome im primären Netz zu $54 - 4 = 50$ Atomen. Die Zahl der Atome im sekundären Netz ergibt in der Summe 27 Atome, wobei noch der in gewissen Grenzen variable relative Anteil der Ir-Lagen berücksichtigt werden muß.

Rietveld-Verfeinerung Abb. 90 zeigt die Gegenüberstellung der gemessenen Pulverdaten des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ und eine Berechnung des Pulverdiffraktogramms auf der Grundlage des an Einkristalldaten verfeinerten Strukturmodells (Kristall $1 \times 01 \text{ m}$). Die gemessene Probe bestand aus fein gemörserten, lichtmikroskopisch einzeln ausgesuchten Kristalltafeln des $\text{IrZn}_{8+\delta}$, da bislang keine vollständig einphasige Volumenphase hergestellt werden konnte. Aufgrund der so zustandekommenen, sehr geringen Probenmenge war nur ein „verrauschteres“ Pulverdiffraktogramm zu erhalten. Demgegenüber stand jedoch die Absicht im Vordergrund, die Phase anhand ihrer Pulverdaten eindeutig von der strukturell ähnlich komplexen, einphasig zugänglichen, monoklinen Nachbarphase IrZn_9 (Abb. 91) abzugrenzen.

In beiden Fällen erkennt man die prinzipiell gute Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Reflexlagen. In beiden Fällen ist eine *Rietveld*-Verfeinerung aufgrund der immensen Reflexanzahl und bemessen an den üblicherweise in dieser Arbeit angesetzten Maßstäben kaum noch durchführbar (im Fall des IrZn_9 sind die Reflexe so zahlreich, daß die *Bragg*-Marker spätestens ab der Hauptreflexgruppe eine Quasikontinuum bilden).

Die direkte Gegenüberstellung in Abb. 92 verdeutlicht noch einmal die Unterschiede in den Reflexmustern der benachbarten Phasen $\text{IrZn}_{8+\delta}$ und IrZn_9 , sowie zwischen diesen Phasen und der an Zn reicheren Phase IrZn_{13} (Abb. 93). Auf diese Weise kann gezeigt werden, daß Probe *irzn17*

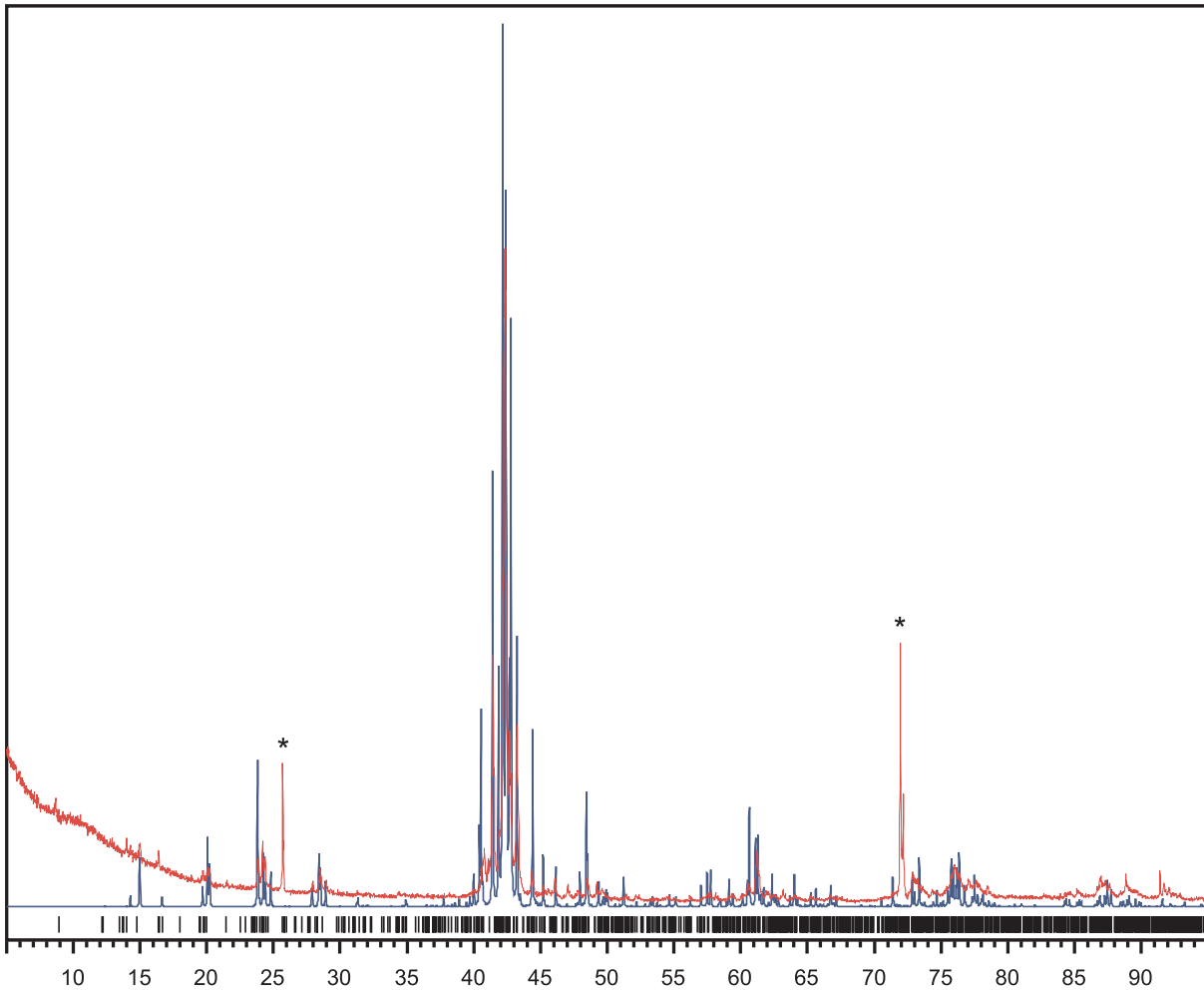


Abb. 90: Vergleich des beobachteten (rote Kurve) und berechneten (blaue Kurve) Pulverdiffraktogramms des IrZn_{8+δ} (Ixtafeln). Aufgetragen ist die relative Intensität I_{rel} in Abhängigkeit vom Beugungswinkel $2\theta/^\circ$ im Intervall $5 < 2\theta/^\circ < 95$. Die berechneten *Bragg*-Orte sind durch senkrechte Linien markiert. Die mit einem Asterisk markierten Reflexe sind Artefakte der Messung und vermutlich auf eine bevorzugte Orientierung einzelner Kristallflächen relativ zum einfallenden Röntgenstrahl zurückzuführen.

sehr wahrscheinlich ein 1 : 1-Gemenge der Phasen IrZn_{8+δ} und IrZn₉ darstellt. Dagegen scheint das Diffraktogramm der Probe **yz6** eine weitere, bislang nicht beschriebene Zn-reiche Phase zu repräsentieren, insofern es Ähnlichkeiten sowohl zu dem Diffraktogramm des IrZn_{8+δ} wie dem des IrZn₉ aufweist, aber im Detail, vor allem hinsichtlich der Struktur der Hauptreflexgruppe bei $\approx 40 < 2\theta^\circ < 44$, von diesen abweicht.

Demgegenüber zeigt die ebenfalls im Zn-reichen Zustandsgebiet anzutreffende Phase IrZn_{8,8} sehr viel weniger Ähnlichkeiten im Reflexmuster zu den genannten Phasen, sondern größere Ähnlichkeit zu den Reflexabfolgen der γ -Messingphasen Ir₄Zn₂₂ bzw. Ir_{7+7δ}Zn_{97-11δ} (siehe hierzu Abb. 103 in Abschnitt 14.2).

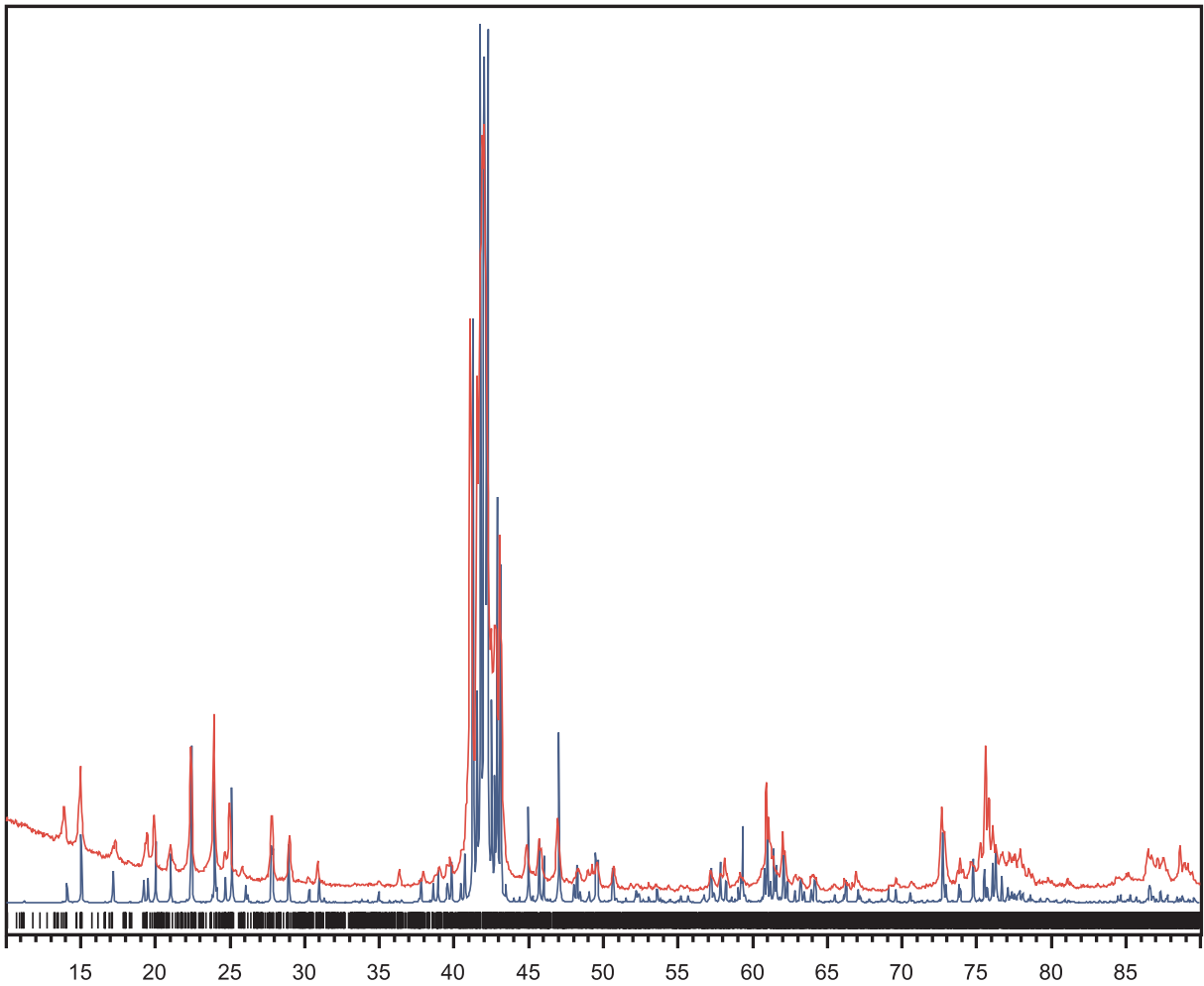


Abb. 91: Vergleich des beobachteten (rote Kurve) und berechneten (blaue Kurve) Pulverdiffraktogramms des IrZn₉ (pb11). Aufgetragen ist die relative Intensität I_{rel} in Abhängigkeit vom Beugungswinkel $2\theta/^\circ$ im Intervall $10 < 2\theta/^\circ < 100$. Die berechneten *Bragg*-Orte sind durch senkrechte Linien markiert.

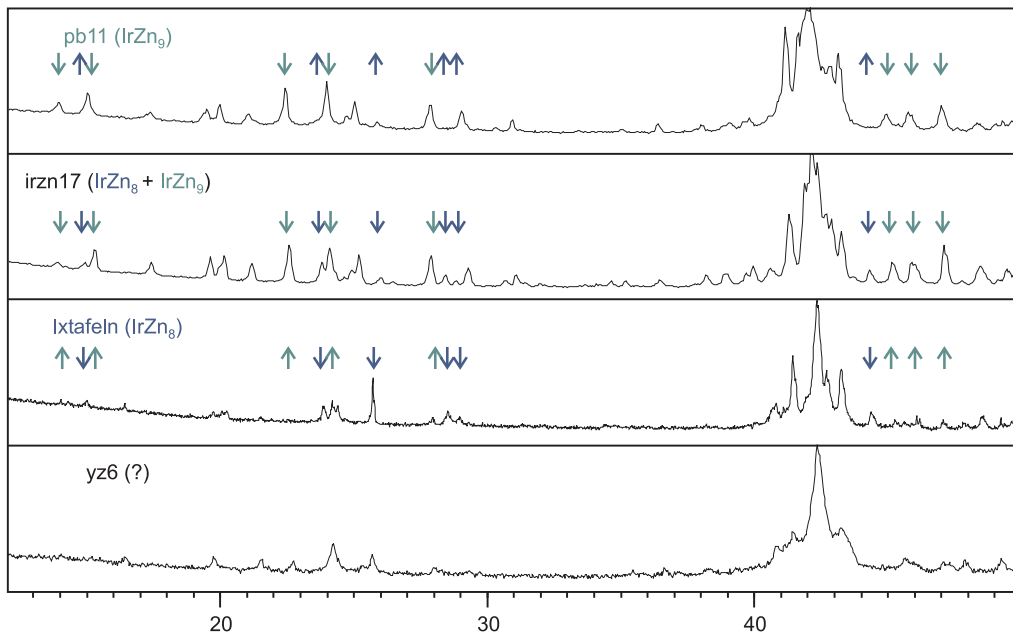


Abb. 92: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ und IrZn_9 . Angegeben sind jeweils auch die Probenbezeichnungen, vgl. Abb. 90 und Abb. 91. Aufgetragen ist die relative Intensität (als $\sqrt{I_{\text{rel}}}$!) in Abhängigkeit vom Beugungswinkel $2\theta/^\circ$ im Intervall $12 < 2\theta/^\circ < 50$. Ausgewählte Reflexlagen sind durch Pfeile hervorgehoben. Die farbliche Kennzeichnung entspricht der Zuordnung zu einer Phase. Reflexlagen, die in einem der gezeigten Diffraktogramme auftreten, sind durch Pfeile mit der Spitze nach unten gekennzeichnet. Reflexlagen, die typischerweise einer anderen Phase zugeordnet und in einem der gezeigten Diffraktogramme abwesend sind, sind durch Pfeile mit der Spitze nach oben gekennzeichnet.

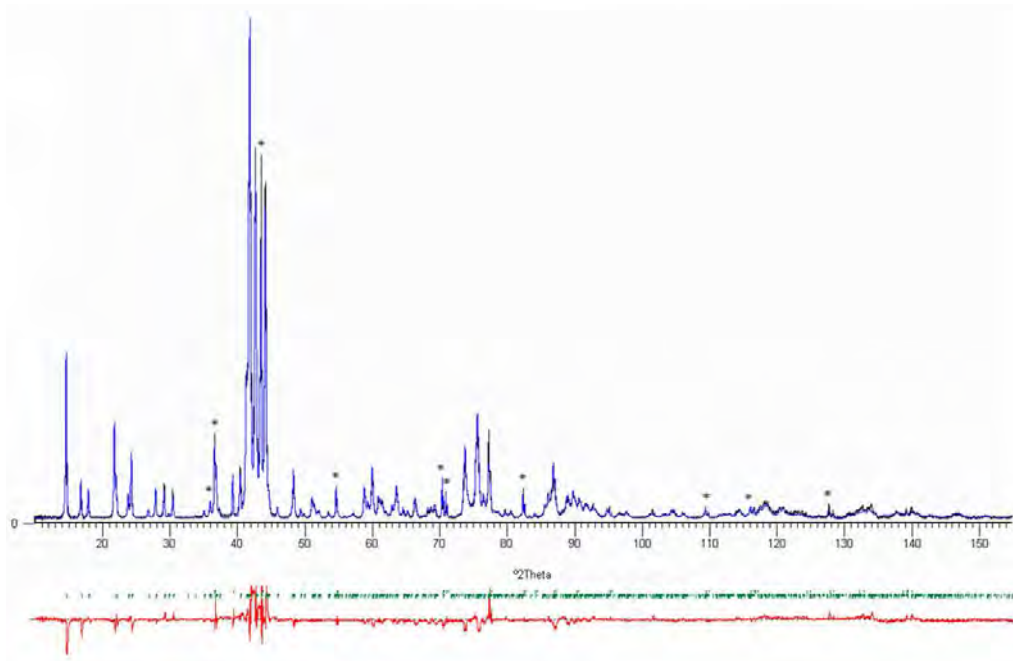


Abb. 93: *Rietveld*-Verfeinerung an Pulverdaten des IrZn_{13} (aus [347]). Das vorgefundene Reflexmuster definiert IrZn_{13} als weitere Zn-reiche Phase neben $\text{IrZn}_{8+\delta}$, sp- $\text{IrZn}_{8,8}$ und IrZn_9 .

14.2 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$

Einleitung Im Zn-reichen Zustandsgebiet des Ir–Zn-Systems existieren mit $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (Pearson Symbol cF 406–403), IrZn_9 (mP 394), $\text{IrZn}_{8+\delta}$ (mC 154) und IrZn_{13} (mC 28) intermetallische Phasen, deren Kristallstrukturen sich durch eine bemerkenswerte strukturelle Komplexität auszeichnen. Kristalle dieser Zn-reichen Phasen sind zumeist so gut ausgebildet, daß sie im wesentlichen vollständig durch ihre kristallographisch vorgegebenen, durch die Kristallklasse bestimmten Flächen begrenzt werden (euhedrale oder idiomorphe Kristalle). Beispielhaft hierfür zu nennen sind die Kristalle des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (Punktgruppe $\bar{4}3m$, gekappt tetraedrische Kristallform, Abb. 69), des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ (m , monoklin domatisch, Abb. 85) und des IrZn_{13} ($2/m$, monoklin prismatisch, Abb. 126). In unmittelbarer Nachbarschaft zu den Phasen $\text{IrZn}_{8+\delta}$ und IrZn_9 findet sich zudem eine Phase mit einer, für intermetallische Phasen und Kristalle allgemein, ungewöhnlichen, *spiralförmigen* Morphologie.

Nomenklatur Die im folgenden beschriebene Phase wird vorläufig als $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ bezeichnet, da zur Zeit noch keine abschließende Einkristallstrukturanalyse vorliegt, anhand der eine kristallographisch begründete Formel abgeleitet werden kann. Aufgrund der noch zu überwindenden Schwierigkeiten bei der Synthese grobkristalliner Präparate, und der noch ausstehenden phasenanalytischen Einordnung, gibt die Formel nur die ungefähre chemische Zusammensetzung der Phase wider, die mikroanalytisch zu $\text{Ir}_{10,2(2)}\text{Zn}_{89,8(2)}$ bestimmt wurde. Um eine Verwechslung mit den monoklinen, Zn-reichen Nachbarphasen $\text{IrZn}_{8+\delta}$ und IrZn_9 auszuschließen und die spezifischen Eigenarten der Phase hervorzuheben ist der Formel das Kürzel „sp“ vorangestellt, das auf die spiralförmige⁶² Morphologie der Phase hinweisen soll.

14.2.1 Synthese

Die erstmalige Synthese der Phase $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ gelang infolge eines fehlgeschlagenen Versuches zur Synthese der Zn-reichsten intermetallischen Phase des Ir–Zn-Systems. Hierzu wurde ein Gemenge der nominellen Zusammensetzung $\text{Ir}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}$ (wh85; Einwaage: 0,0603 g Ir, 0,3868 g Zn) in einer Quarzglasampulle (Außendurchmesser: 8 mm, Länge: \approx 6 cm) innerhalb von 6 h auf 1100 °C aufgeheizt, dort 3 h belassen, anschließend innerhalb von 60 h auf 300 °C abgekühlt und nach weiteren 60 h bei dieser Temperatur auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die verwendete Ampulle war jedoch durch einen Riss in einem solchen Maß undicht, daß ein Großteil des Zn oxidiert bzw. sich innerhalb der Probe separieren konnte, während gleichzeitig ein größerer, zusammenhängender Partikel der intermetallischen Phase (Abb. 94), von Ir-reicherer, aber zunächst unklarer Zusammensetzung, zurückblieb (was im Falle einer stärker beschädigten Ampulle nicht eingetreten wäre). Eigene Experimente zur Reproduktion dieser Ergebnisse waren nicht erfolgreich, jedoch gelang *Authmann* in weiteren Versuchen die reproduzierbare Herstellung phasenreiner Pulverpräparate im Maßstab von einigen hundert Milligramm und dadurch auch die Bestätigung der röntgenspektrometrisch bestimmten chemischen Zusammensetzung.

⁶²Alternativ auch von serendipitous product (hinsichtlich der erstmaligen Herstellung) oder spaghettiantig (hinsichtlich der besonderen Morphologie) ableitbar.

14.2.2 Rasterelektronenmikroskopie und Mikroanalyse

Der vorgefundene Partikel der intermetallischen Legierung wurde manuell vom Rest der Probe separiert und zunächst auflichtmikroskopisch untersucht. Hierbei fiel unmittelbar die besondere Morphologie der Probe auf. Um diese Morphologie abzubilden und zur gleichen Zeit die chemische Ursache derselben zu ergründen, erfolgte im Anschluß eine rasterelektronenmikroskopische und röntgenspektrometrische Analyse des Partikels, der in seiner Gestalt an ein italienisches Nudelgericht erinnert (Abb. 94).

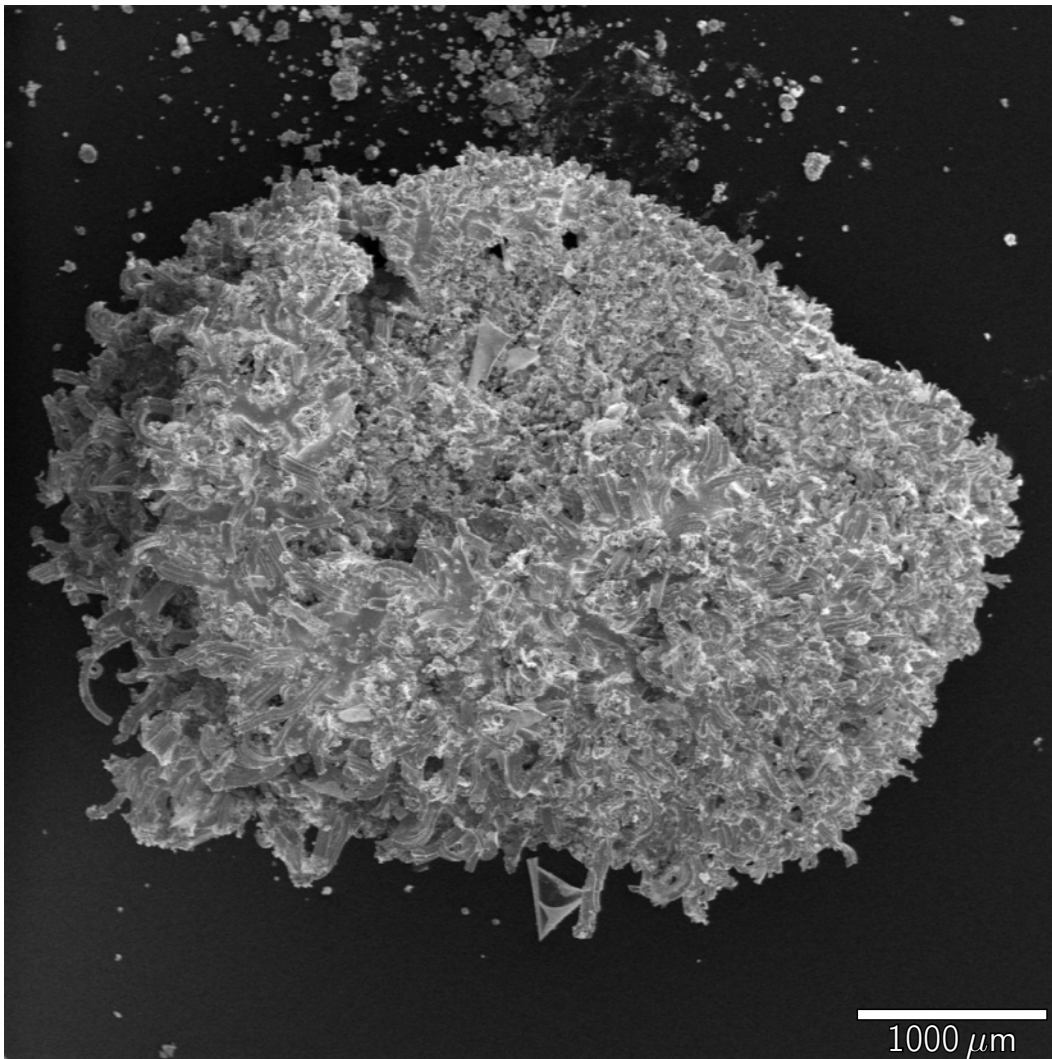


Abb. 94: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme eines Partikels des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ (wh85). Ausschnittsvergrößerungen, auf denen die spiralförmige Morphologie im Detail zu erkennen ist, zeigen Abb. 95 und 96.

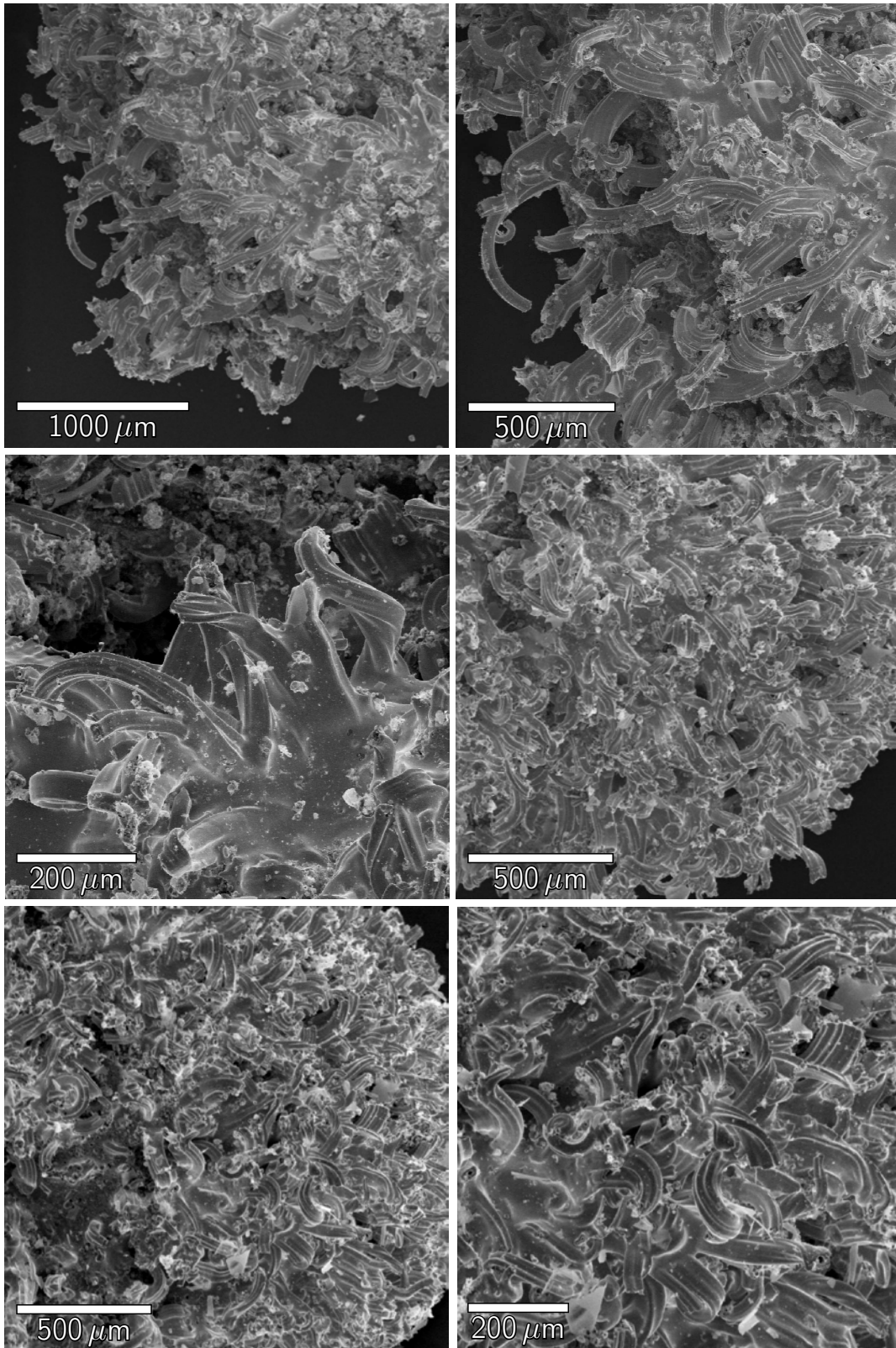


Abb. 95: Ausschnittsvergrößerungen des in Abb 94 gezeigten Partikels des $sp\text{-IrZn}_{8,8}$. Man beachte die bandartige und spiralförmige Ausprägung der Kristalle, sowie das Aufspalten breiterer in schmalere Bänder.

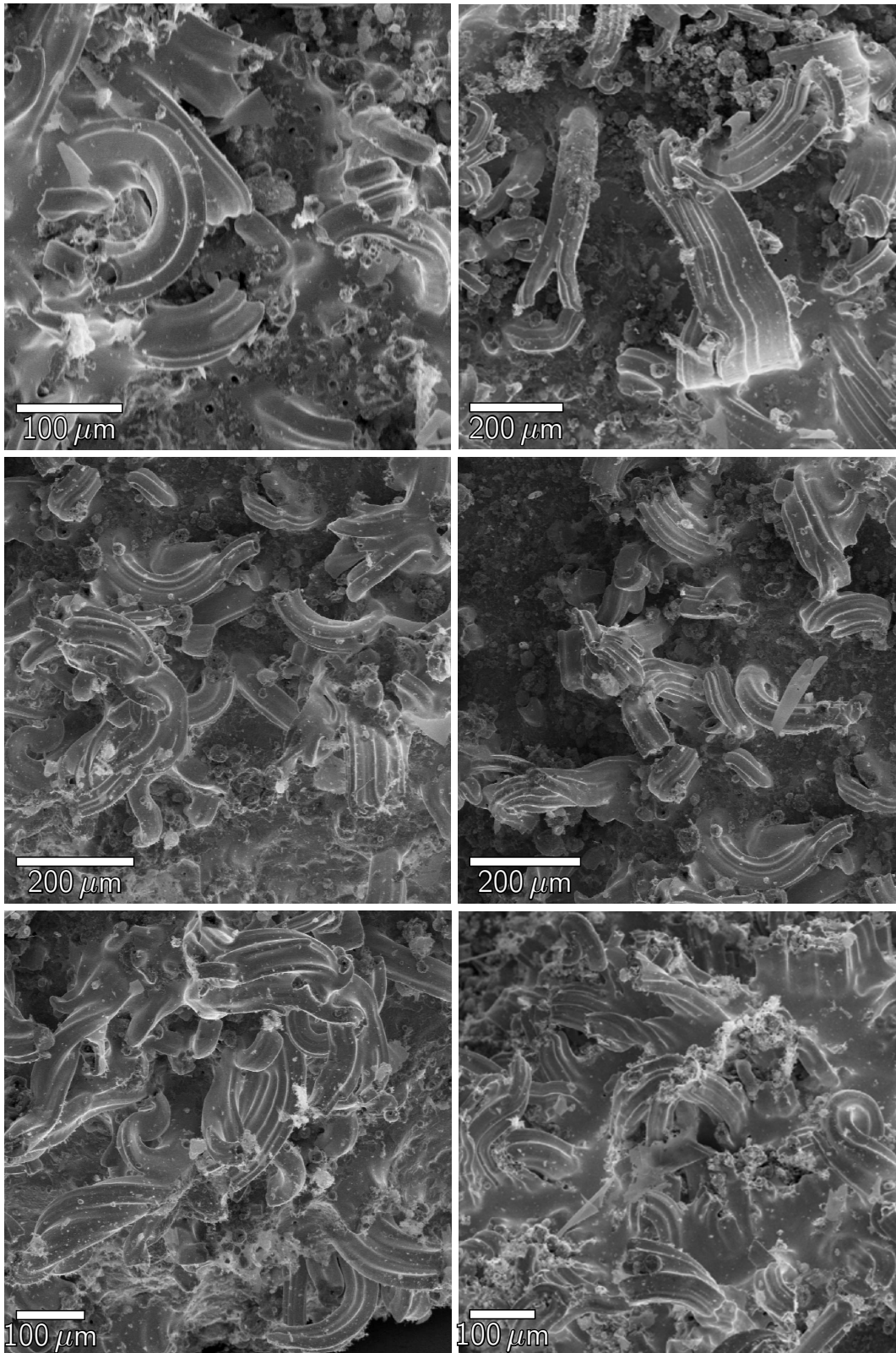


Abb. 96: Ausschnittsvergrößerungen des in Abb 94 gezeigten Partikels des $sp\text{-IrZn}_{8,8}$. Man beachte die Oberflächenstruktur der Kristallspiralen, ihre gegenseitige Verwachsung und die in Querschnitten sichtbaren Hohlräume.

Interessanterweise (und ebenso unbeabsichtigt) ließen sich in ihrer Gestalt gleichende Partikel aus einem Präparat einer Co–Zn-Legierung isolieren (Abb. 97). In diesem Fall wurde jedoch keine Anstrengung zur Aufklärung der Kristallstruktur unternommen, so daß sich nur darüber spekulieren läßt, ob sich das in diesem Fall vorherrschende Bildungsprinzip auf vergleichbare kristallographische Ursachen (homöotype Phase) zurückführen läßt.

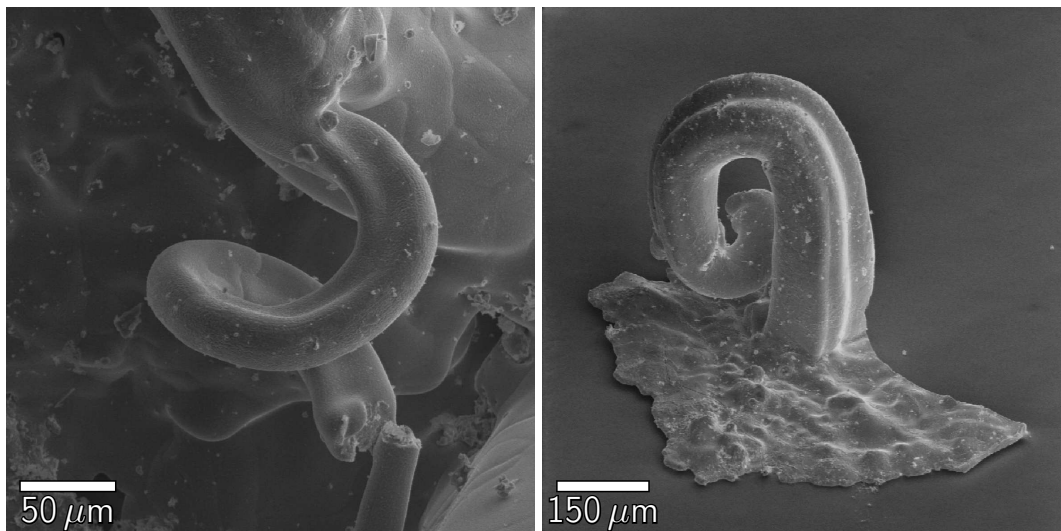


Abb. 97: Spiralförmige Kristalle einer Co–Zn-Legierung mit $\chi_{\text{Co}} = 20(2)\%$ (5 Meßpunkte).

An dieser Stelle soll noch eine Besonderheit der Morphologie spiralförmiger Kristalle des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ eingegangen werden, die es gegenüber ähnlichen Wachstumsformen auszeichnen: anders als im Fall des in Abb. 98 abgebildeten Kristalls, indem der spiralförmige Kristall durch viele unterschiedlich orientierte Kristalle gebildet wird, ist die Oberflächenstruktur der spiralförmigen $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ -Kristalle bemerkenswert glatt, bei etwa gleicher Kristallgröße (einige Mikrometer) in beiden Fällen.

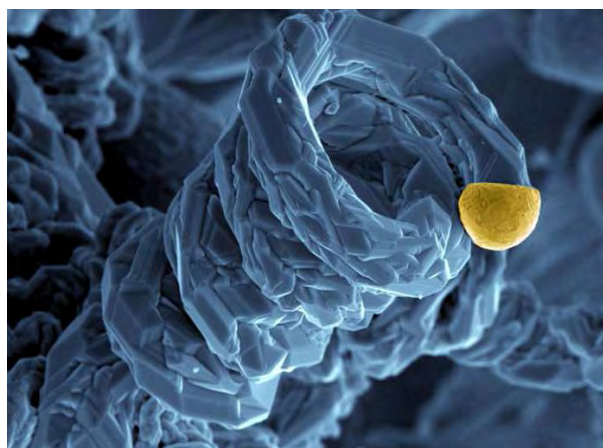


Abb. 98: Ein spiralförmiger, einige Mikrometer großer Halbleiterkristall, der mittels einer speziellen Form der chemischen Gasphasenabscheidung gezüchtet wurde (*vapour-liquid-solid method*; Bildnachweis: Viola Duppel, MPI-FKF Stuttgart). Bei der gelb hervorgehobenen Spitze des Kristalls handelt es sich um eine erstarrte Schmelze aus Gold, die wesentlich den Wachstumsprozeß vermittelt.

Eine ähnliche Verwachsung mehrerer Kristallindividuen kann im Falle des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ aufgrund der röntgenographischen Untersuchungen und der dabei gewonnenen Einkreisdiffraktometerdaten dagegen ausgeschlossen werden.

Mikroanalyse An pulverförmigen Teilen der Probe wh85 sowie an ausgesuchten spiralförmigen Kristallen des in Abb. 94 abgebildeten Partikels wurden EDX-Messungen vorgenommen (Tab. 47).

Tab. 47: Ergebnisse der an Teilen der Probe wh85 durchgeführten EDX-Analyse. * = die Mittelwertbildung erfolgte für die Meßpunkte 2 und 3, im Fall des Meßpunkt 1 wurden außerdem signifikante Mengen Sauerstoff detektiert.

Meßpunkt Nr.	wh85 (Pulver)			wh85 (Kristalle)	
	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	$\chi_{\text{Zn}}/\%$	$\chi_{\text{Si}}/\%$	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	$\chi_{\text{Zn}}/\%$
1	8,64	68,41	22,95	10,21	89,79
2	10,01	89,88	0,10	10,24	89,76
3	10,57	88,67	0,76	10,37	89,63
4				10,27	89,73
5				10,43	89,57
6				9,83	90,17
$\bar{\chi}_{\text{M}}$	10,29*	89,28*	0,43*	10,23	89,78
$\sigma(\bar{\chi}_{\text{M}})$	–	–	–	0,21	0,21

Die in der pulverförmigen Probe z. T. vorgefundenen signifikanten Mengen an Silicium und Sauerstoff (vgl. Meßpunkt 1) werden auf die Beimengung von Quarzglas, evtl. auch (zusätzlich) ZnO zurückgeführt. An anderer Stelle stimmt die Zusammensetzung des Pulvers jedoch weitgehend mit jener der Kristalle überein. Im Fall der untersuchten Kristalle wurde ebenfalls auf die Anwesenheit von Sauerstoff geprüft; da die entsprechenden Zählraten aber annähernd in der Größe ihres relativen Fehlers und weit unterhalb der Zählraten des Ir und Zn lagen (Faktor 10^2 bis 10^3), wurde keine Quantifizierung vorgenommen. Die visuelle Beobachtung des Röntgenspektrums lieferte keinen Anhaltspunkt für andere als die quantifizierten Elemente, was unabhängig hiervon durch die erfolgreiche Synthese einphasiger Pulverproben des sp-IrZn_{8,8} durch *Authmann* belegt wird.

14.2.3 Metrik, Symmetrie und vorläufige Einkristallstrukturanalyse

Entgegen der ursprünglichen Einschätzung, daß sich Kristalle der abgebildeten spiralförmigen Gestalt für eine Einkristallstrukturanalyse als untauglich erweisen,⁶³ zeigte die Testmessung eines aus dem in Abb. 94 gezeigten Schmelzkörper freipräparierten Stückes der binären Legierung ein augenscheinlich einwandfreies Beugungsbild (Abb. 99), so daß in der Folge ein vollständiger Reflexdatensatz aufgenommen werden konnte.

Mit einiger Überraschung ergab die erste Indizierung der Reflexe mittels der dafür vorgesehenen IPDS-Programmroutinen und innerhalb der voreingestellten Fehlertoleranzen einen kubisch flächenzentrierten *Bravais*-Typ mit einer Translationsperiodizität von $a \approx 1814$ pm (wh85, IPDS-Daten; Abb. 100 und 101). Die metrischen Daten sind damit ähnlich zu denen der kubischen Hochtemperaturphase Ir_{7+7 δ} Zn_{97-11 δ} : *cF* 403–406, $a = 1822,4(3)$ pm.

⁶³Aufgrund massiver Fehlerrordnungsphänomene infolge des spiralförmigen Wachstums und eventuell damit einhergehender Verwachsung unter Mehrlingsbildung.

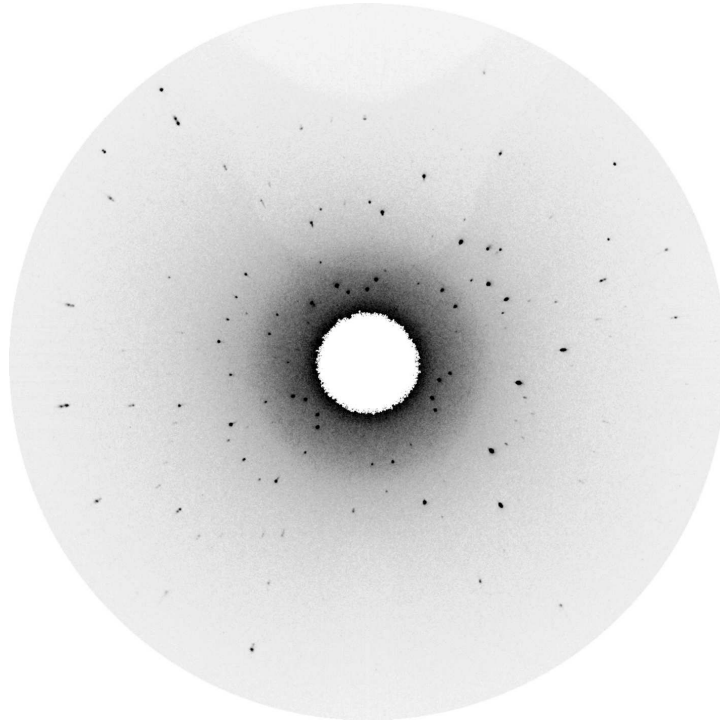


Abb. 99: Einzelne Bildplatte eines Röntgenbeugungsexperimentes an einem Bruchstück eines spiralförmigen Kristalles des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ (wh85). Die Aufnahme erfolgte an einem Einkreisdiffraktometer mit Flächendetektorsystem (IPDS). Die auf der Bildplatte sichtbaren Reflexe zeigen wohldefinierte und gut aufgelöste Reflexprofile, wie sie für einen Einkristall hinreichender Qualität zu erwarten sind.

Den Projektionen des intensitätsgewichteten reziproken Gitters des untersuchten Kristalls nach zu urteilen (Abb. 100 und 101), kann keine offensichtliche Abweichung von einer kubischen Metrik festgestellt werden. Der Kristall erscheint, wie dies bereits die Analyse einzelner Bildplatten andeutete (Abb. 99), von hoher kristallographischer Qualität.

Allerdings bestanden erhebliche Zweifel, ob der Richtigkeit der Elementarzellbestimmung, da Kristalle der beschriebenen Art mit dem Vorliegen kubischer Symmetrie aller Erfahrung nach kaum zu vereinbaren sein dürften (Prinzip der Korrespondenz von Habitus und Kristallsymmetrie). Es erschien deshalb sinnvoll, eine Symmetrierniedrigung anzunehmen, bei der die wahre Metrik noch ausgesprochen gut die für kubische Kristalle gültigen Bedingungen $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ erfüllt (metrische Pseudosymmetrie).

Klare Hinweise, daß die kubische Metrik nicht mehr streng erfüllt wird, ergeben sich aus dem Pulverdiffraktogramm, das für den intensivsten Reflex, der in seiner Lage dem 330 Reflex des kubischen γ -Messing Typs entspricht, eine geringe Aufspaltung von $\Delta 2\theta \approx 0,1^\circ$ zeigt, die ihre Ursache in einer Symmetrierniedrigung des *Bravais*-Gitters hat.⁶⁴

Das Pulverdiffraktogramm zeigt andererseits ebenso deutlich die Anwesenheit vieler schwacher Reflexe, die eine strukturelle Ausdifferenzierung durch die Ausbildung einer Überstruktur indizieren. Das Muster dieser Überstrukturreflexe läßt sich hierbei nicht auf ein Reflexmuster einer der bereits bekannten Nachbarphasen zurückführen, ebensowenig wie es einer der möglichen

⁶⁴Man vergleiche hierzu den Fall des kubischen $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ und den der rhomboedrischen Phasen $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ bzw. $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$, in dem die rhomboedrische Verzerrung um nur $\approx \pm 0,5^\circ$ zu einer signifikanten, deutlich stärker ausgeprägten Reflexaufspaltung führt.

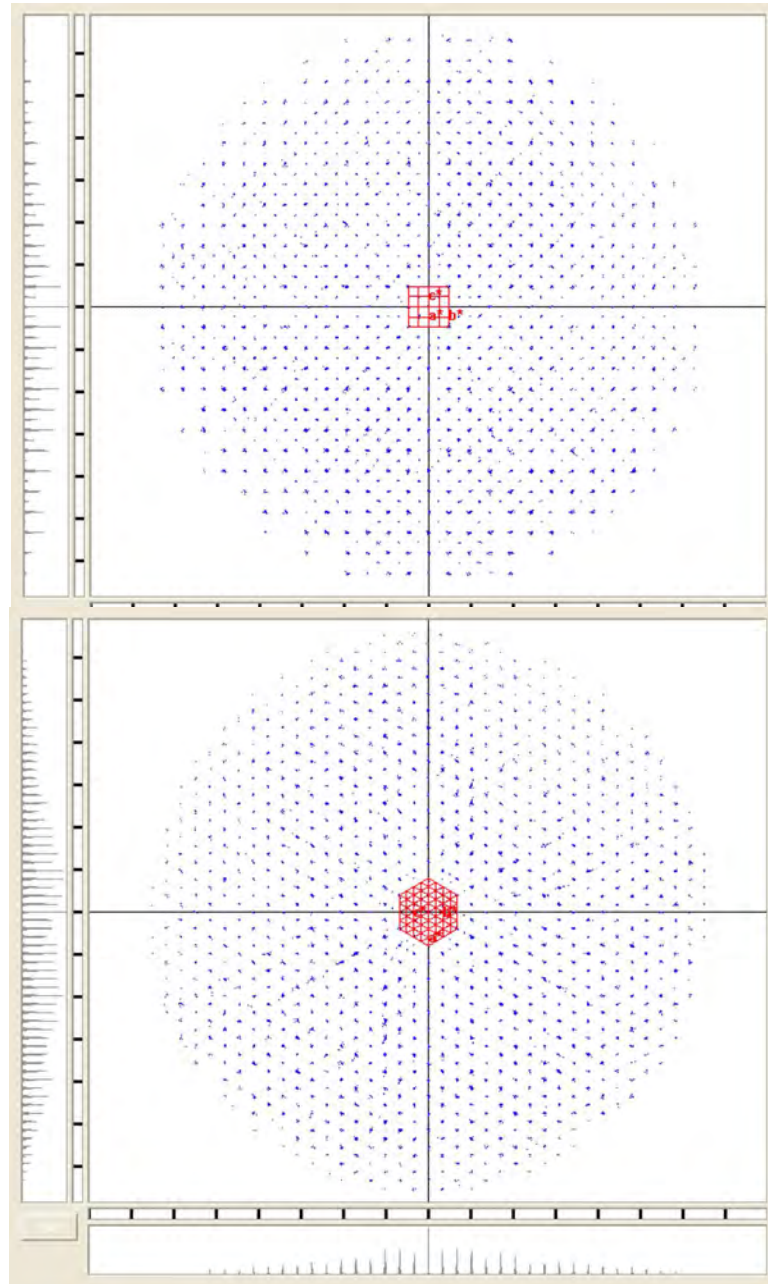


Abb. 100: Projektionen des intensitätsgewichteten reziproken Gitters eines Kristalls des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ entlang der ersten und zweiten Blickrichtung, $[100]_c$ und $[111]_c$, einer eingeschriebenen Elementarzelle mit kubischer Metrik.

Nebenphasen (Ir, Zn, IrO_2 , ZnO) zugeordnet werden kann. Zusammen mit den Ergebnissen der EDX-Mikroanalyse und den Syntheseexperimenten von *Authmann* darf deshalb von einer einphasigen binären intermetallischen Phase ausgegangen werden. Ein Vergleich der Pulverdiagramme zeigt jedoch eine gute Übereinstimmung der beobachteten Reflexlagen des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ mit denen des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, so daß eine strukturelle Verwandtschaft angenommen wird.

Eine *Rietveld*-Verfeinerung auf Grundlage des Strukturmodells der γ -Messingphase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ ergibt einen Gitterparameter von $a = 2 \times 911,07(1) \text{ pm} = 1822,14 \text{ pm}$, was dem Gitterparameter des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ sehr gut entspricht ($a = 1822,4(3) \text{ pm}$).

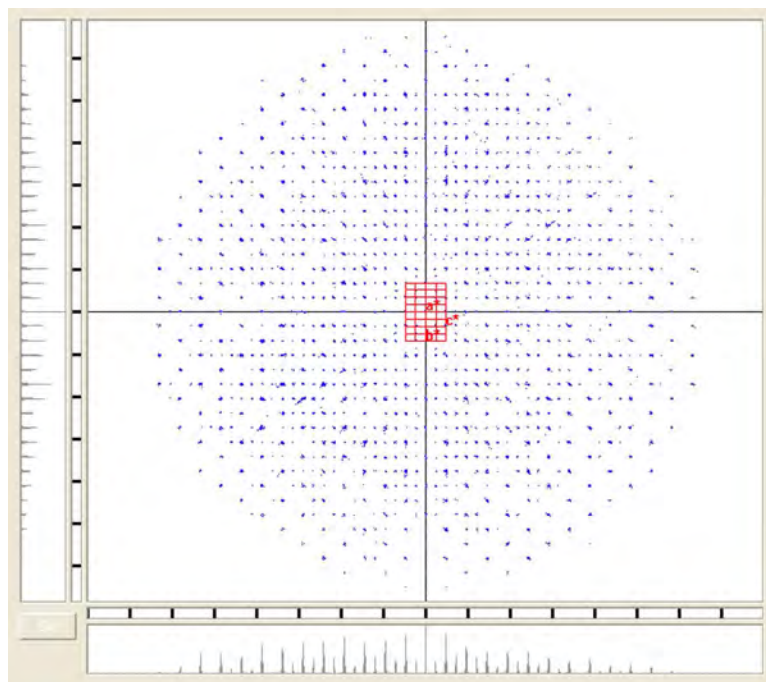


Abb. 101: Projektion des intensitätsgewichteten reziproken Gitters eines Kristalls des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ entlang der dritten Blickrichtung, $[110]_c$, einer einbeschriebenen Elementarzelle mit kubischer Metrik.

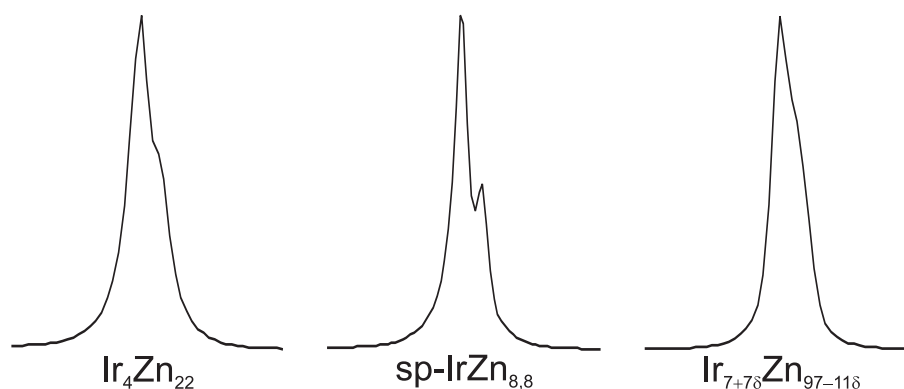


Abb. 102: Vergleich der Signalform des intensivstärksten Reflexes bei $2\theta \approx (42,2 \pm 0,2)^\circ$ in den Pulverdiffraktogrammen des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (aa05), des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ (wh85), sowie des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (irzn02). Alle Reflexprofile zeichnen sich durch das Vorhandensein zweier Maxima aus, wobei das zweite Maximum im Falle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ und des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ nur als Schulter sichtbar ist und der α_1/α_2 -Feinaufspaltung der verwendeten $\text{Cu-K}\alpha$ -Röntgenstrahlung zugeschrieben werden kann. Im Falle des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ wäre eine ebensogroße Aufspaltung zu erwarten, faktisch sind beide Maxima deutlich voneinander separiert (um $\Delta 2\theta \approx 0,1^\circ$). Dies erfordert eine andere Begründung, wonach eine Reflexaufspaltung, infolge einer Symmetrierniedrigung unter Aufhebung der kubischen Metrik, als Ursache angenommen wird.

Auf der Grundlage der bisher geschilderten Erkenntnisse wurde versucht eine Strukturverfeinerung der Einkristalldaten vorzunehmen. Hierzu wurde ausgehend von der Struktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (cI 52) zunächst ein ideales Modell der Überstrukturvariante mit $(2a_\gamma \times 2a_\gamma \times 2a_\gamma)$ -Metrik konstruiert (cF 416). Anschließend wurde die kubisch flächenzentrierte Elementarzelle mit $a_F \approx 1822 \text{ pm}$ in die dazugehörige primitive Elementarzelle mit $a_P = b_P = c_P \approx 1288 \text{ pm}$ und $\alpha_P = \beta_P = \gamma_P = 60^\circ$ transformiert ($a_F/a_P = \sqrt{2}$; cP 104). Als Raumgruppe wurde $P1$ (Nr. 1) angenommen. Die Verfeinerung konvergierte zunächst nach relativ wenigen Veränderungen des idealisierten Strukturmodells auf Residualwerte um $R(F) \approx 20$, ließ sich aber dann, trotz

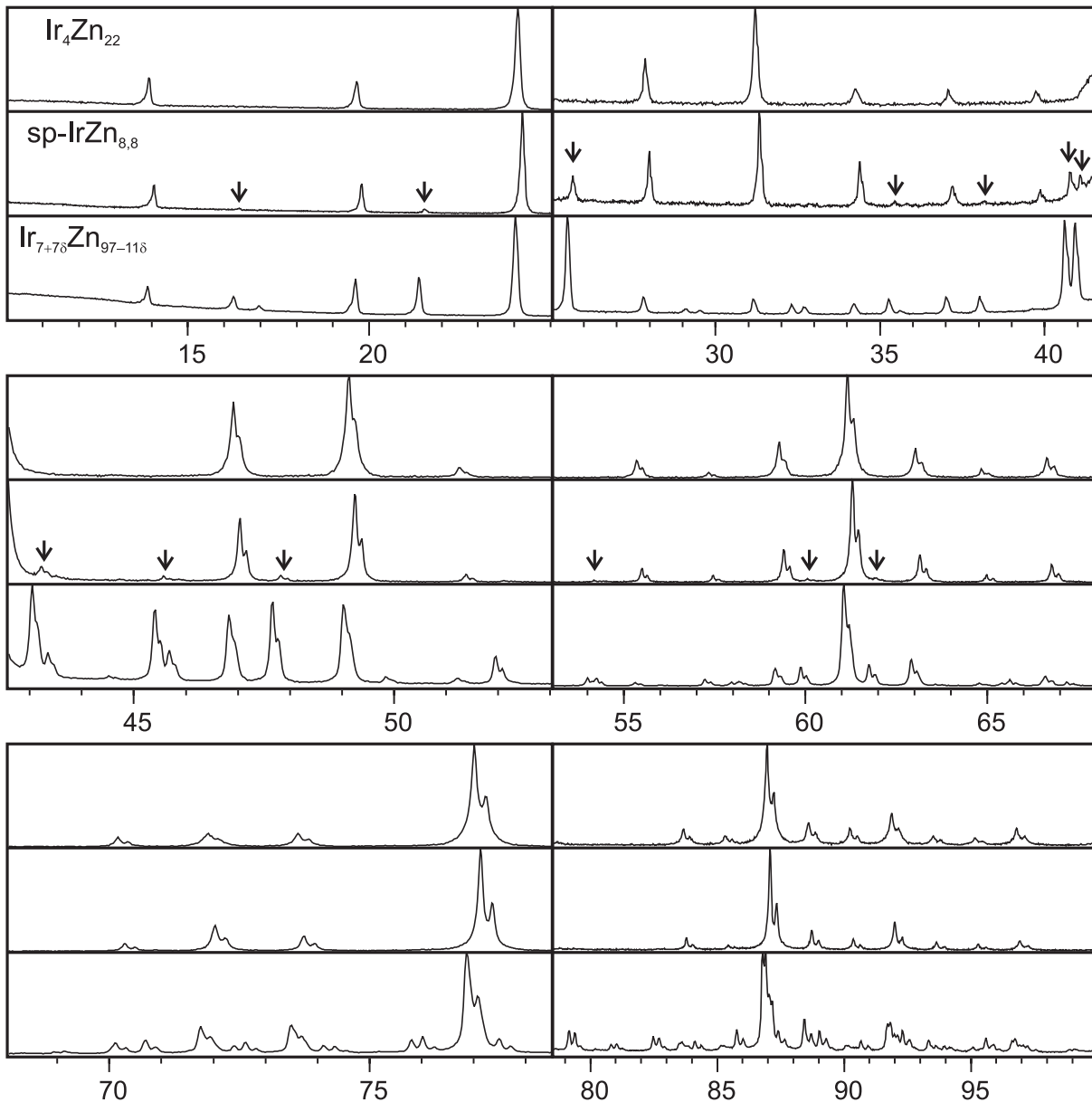


Abb. 103: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (aa05), des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ (wh85), sowie des $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (irzn02). Aufgetragen sind jeweils die relativen Intensitäten I_{rel} gegen den Beugungswinkel $2\theta/^\circ$. Man erkennt, daß das Pulverdiagramm des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ sehr gut mit dem des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (γ -Messing Typ) übereinstimmt. Im Falle des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ zusätzlich auftretende Reflexe sind jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet. Obwohl das Pulverdiagramm des $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ deutlich weniger reflexreich ist, als das des $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ entsprechen die, im Vergleich zum Diffraktogramm des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ zusätzlich auftretenden Reflexe in ihrer Lage solchen *Bragg*-Positionen, an denen auch im $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ Reflexe beobachtet werden. Die Intensitätsverteilung folgt allerdings immer noch mehr jener der γ -Messingphase (was auf eine ähnliche Verteilung der Ir-Atome innerhalb beider Phasen hinweist), so daß die Phase $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ in dieser Sichtweise strukturell eine Zwischenstellung zwischen der γ -Messing Phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ und ihrer Überstrukturvariante $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ einnimmt.

eines guten internen R -Wertes von $R_{\text{int}} = 7,3\%$ nicht zu besseren Gütefaktoren verfeinern. Das vorläufige Strukturmodell mit den niedrigsten Residualwerten wurde abschließend einer Symmetrieanalyse unterworfen, ausgeführt mit Hilfe des Platon AddSym Programms, ohne jedoch zusätzliche Symmetrieelemente in der Struktur zu finden (innerhalb der standardmäßig vorge-

gebenen Toleranzen).⁶⁵ Dieser Umstand – das Vorhandensein von kubischer Pseudo-Symmetrie bei tatsächlicher trikliner Symmetrie – ist jedoch nicht ohne Präzedenzfall, wie das umfassend untersuchte Beispiel des Cu_7In_3 zeigt (siehe hierzu [459, 460] und Abschnitt 19.7.2).

Eine vollständige Strukturlösung und -verfeinerung steht daher noch aus, jedoch besitzt das bis dahin verfeinerte Strukturmodell bereits viele Charakteristika einer γ -messingartigen Struktur, so daß es vielversprechend erscheint, in irgendeiner Weise von γ -messingartigen Strukturmodellen auszugehen (die sich im übrigen auch bei anfänglichen Strukturlösungsversuchen mit Direkten Methoden annähernd ergeben). Vorher bleibt jedoch außerdem die Kristallzucht der Phase zu reproduzieren, auch um Vergleichsproben zu erhalten, um damit die weiteren Eigenschaften der Phase zu erforschen. Im Hinblick auf die phasenanalytische Einordnung in das Zweistoffsystem Ir–Zn scheint hierbei vor allem eine umfassende thermoanalytische Untersuchung als hilfreich, insofern damit auch eine Optimierung der Synthese- und Kristallisationsbedingungen ermöglicht wird.

Abschließend soll versucht werden die beobachtete Morphologie qualitativ zu erklären und dadurch weitere Einschränkungen an Symmetrie und Metrik abzuleiten:

Ein gekrümmtes Kristallwachstum setzt, komplizierte Störungen des Wachstums ausgenommen, voraus, daß entgegengesetzte Kristallflächen von der Parallelität abweichen. Hierin besteht jedoch ein vermeintlicher Widerspruch zu der Tatsache, daß jede Elementarzelle, unabhängig von der Symmetrie, ein Parallelepipet darstellt. Der Widerspruch läßt sich jedoch auflösen, wenn die Symmetrie des Kristalls eine polare Achse auszeichnet, so daß entgegengesetzte Flächen symmetrisch unabhängig, d. h. nicht äquivalent, sind. Dies ist die Voraussetzung, daß solche Flächen auch chemisch nicht äquivalent sein können, so daß sie eine unterschiedliche Flächenenergie besitzen, was wiederum zu einer unterschiedlichen Reaktivität der Flächen führt und damit zu verschiedenen großen Wachstumsgeschwindigkeiten in entgegengesetzten Richtungen. Sofern außerdem die Flächennormalenrichtung und die Richtung der polaren Achse nicht zusammenfallen, ist dadurch die Ausbildung gegeneinander verkippter (= nicht paralleler) entgegengesetzter Kristallflächen möglich.

Ein Beispiel hierfür geben Kristalle des $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, das in der azentrischen kubischen Raumgruppe $P2_13$ kristallisiert.^[461]

Von Interesse ist hierbei auch ein weiterer Fall einer ungewöhnlichen Kristallmorphologie bei intermetallischen Phasen: die binäre intermetallische Phase $\text{Pt}_{29}\text{Zn}_{49}$ zeichnet sich durch eine faserförmige Morphologie mit senkrecht dazu verlaufenden einheitlichen Bruchkanten aus (siehe Abb. 1 in [462]). Die Ursache hierfür liegt in der vorgefundenen Metrik begründet, bei der eine Achse der orthorhombischen Elementarzelle um zwei Größenordnungen länger ist, als die beiden anderen: $a = 279,0(1)$ pm, $b = 11\,895,2(4)$ pm, $c = 698,0(1)$ pm.

14.3 Kristallstruktur und Eigenschaften des IrZn_9

Einleitung Mit der Zn-reichen Phase IrZn_9 enthält das Ir–Zn-System neben $\text{IrZn}_{8+\delta}$ eine weitere bei Raumtemperatur stabile Phase, die als Umwandlungsprodukt der Hochtemperaturphase

⁶⁵Zuvor ergab bereits die in XPREP implementierte Suche nach höherer Symmetrie ein negatives Ergebnis: so lag z. B. der für eine kubische Indizierung berechnete interne R -Wert mehr als 2,5-fach so hoch, wie der interne R -Wert für die triklone Zellwahl.

$\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ erhalten werden kann. Auch wenn viele Details der Phasenbeziehungen in dem das IrZn_9 umgebenden Zustandsgebiet noch unklar sind, läßt sich doch festhalten, daß es sich bei IrZn_9 um die strukturell komplexeste Phase des Zweistoffsystems handelt.⁶⁶

14.3.1 Synthese

Die Synthese des IrZn_9 gelingt durch direkte Umsetzung der im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis vorgegebenen Elemente, mit oder ohne vorherigem Aufschmelzschritt, unterhalb des Umwandlungspunktes in die Hochtemperaturphase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ bei 775 °C. Daneben bildet sich IrZn_9 auch aus Zn-reicheren Elementgemengen, dann naturgemäß mit unterschiedlichen Beimengungen von elementarem Zn, wenn die Umsetzung oberhalb der peritektischen Zersetzungstemperatur des IrZn_{13} von 580 °C stattfindet.^[347] Es stellt daher keinen Widerspruch dar, daß die Probe des IrZn_9 , aus welcher der vermessene Einkristall entstammte (pb11), eine der nominellen Zusammensetzung IrZn_{15} entsprechende Elementeinwaage von 41,8 mg Ir und 210,5 mg Zn besaß (Temperaturprogramm: RT \rightarrow 2 °C/min \rightarrow 1000 °C \rightarrow 0,1 °C/min \rightarrow 700 °C (5 d) \rightarrow Q \rightarrow RT).

14.3.2 Rasterelektronenmikroskopie und Mikroanalyse

Erste Präparate der monoklinen Raumtemperaturmodifikation des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ wurden von *Thimmaiah* und *Bolze* hergestellt. Aus den irregulär geformten Bruchstücken einer aufgeschmolzenen Probe (pb11) konnte ein für die Strukturaufklärung mittels Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall ausgesucht werden (Abb. 104). Die EDX-Analyse des abgebildeten Kristalls bestätigt mit der gefundenen Zusammensetzung $\text{Ir}_{9(3)}\text{Zn}_{91(3)}$ (6 Meßpunkte) die angenommene Zusammensetzung IrZn_9 .

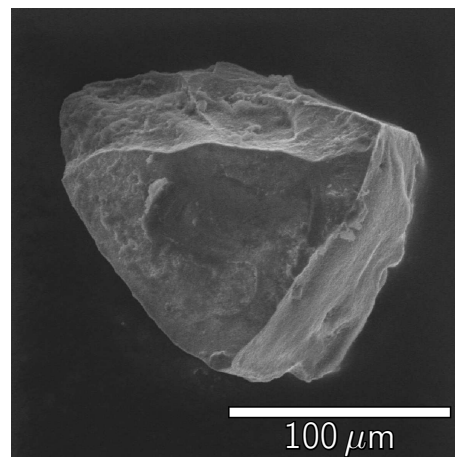


Abb. 104: Zur Einkristallstrukturanalyse verwendeter polyedrischer Kristall des IrZn_9 (pb11). Die chemische Zusammensetzung des abgebildeten Kristalls entspricht gemäß einer EDX-Analyse an sechs unterschiedlichen, verteilt auf der Kristalloberfläche gelegenen Meßpunkten der Formel $\text{Ir}_{0,09(3)}\text{Zn}_{0,91(3)}$.

⁶⁶Dies ist natürlich eine willkürliche Einordnung, die sich vor allem auf das *Pearson* Symbol *mC* 394 als Komplexitätsmaß stützt und z. B. nicht die inkommensurable Modulation des IrZn_3 , das mit *hP* 60 vermeintlich strukturell einfacher ist, berücksichtigt. Die Einordnung erscheint aber dann immer noch gerechtfertigt, wenn man die unterschiedlich stark ausgeprägte Schwierigkeit bedenkt, eine einfache Strukturbeschreibung der beiden Phasen zu finden.

14.3.3 Kristallstruktur

Einkristallstrukturanalyse Die Datensammlung und -reduktion am IPDS-Einkreisdiffraktometer, sowie die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte durch *Conrad* und *Thimmaiah*.

Die Bestimmung der korrekten Elementarzelle mit Hilfe der diffraktometereigenen Suchroutinen erwies sich hierbei als schwierig und gelang erst nach umfangreichen manuellen Transformationen der zunächst vorgeschlagenen Elementarzelle. Die Richtigkeit der manuell transformierten Elementarzelle wurde anhand von Abbildungen der Reflexlagen im reziproken Raum und daraus rekonstruierter Schnitte bestätigt. Nach der Integration der Reflexintensitäten und der Aufbereitung des Datensatzes erfolgte die Strukturlösung und -verfeinerung mit der SHELX-Suite von Programmen, wobei die Strukturlösung mittels Direkter Methoden ohne nennenswerte Schwierigkeiten erfolgte. Aufgrund der beachtenswerten strukturellen Komplexität wurden für alle Atome lediglich isotrope Auslenkungsparameter verfeinert. Eine Zusammenfassung der technischen und kristallographischen Daten gibt Tab. 48, die verfeinerten Atomkoordinaten x, y, z , Besetzungsfaktoren f und isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} sind in Tab. 49 zusammengestellt.

Metrik und Symmetrie IrZn₉⁶⁷ kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P2/n$ (Nr. 13, Zellwahl 2)⁶⁸ mit Gitterparametern von $a = 1978,34(12)$ pm, $b = 911,68(9)$ pm, $c = 3223,38(21)$ pm und $\beta = 96,327(8)^\circ$ (IPDS-Daten). Die primitive Elementarzelle umfasst 394 Atome (*Pearson* Symbol $mP394$; $Z = 1$ für eine Formeleinheit von Ir_{39,4}Zn_{354,6}), wovon 99 Atome kristallographisch unabhängige Lagen in der asymmetrischen Einheit einnehmen. Bemessen an der Anzahl kristallographisch unabhängiger Lagen (*Wyckoff*-Positionen) stellt IrZn₉ diejenige intermetallische Phase des Ir–Zn-Systems mit der größten strukturellen Ausdifferenzierung dar.

⁶⁷Aufgrund der komplexen Kristallstruktur und des Fehlens einer „natürlichen“ Bau- bzw. Formeleinheit innerhalb derselben, wird eine einfache Verhältnisformel zur Kennzeichnung dieser, sowie ähnlicher (sp-IrZn_{8,8}, IrZn_{8+ δ}) Phasen gewählt, die keinen engeren Bezug zur kristallographischen bzw. strukturchemischen Beschreibung der Phasen besitzt, insbesondere nicht zur Zahl der Formeleinheiten Z in der Elementarzelle.

⁶⁸In der konventionellen Aufstellung einer monoklinen Elementarzelle ist β der monokline Winkel und der Raumgruppentyp des IrZn₉ wäre $P2/c = P12/c1$ (Nr. 13) entsprechend der konventionellen (ersten) Wahl der Elementarzellorientierung (siehe [361]). Diese erste Wahl ist aber nicht notwendigerweise mit der zusätzlichen Randbedingung $90 < \beta/^\circ < 120$ zum Betrag des Winkels β verträglich. Im konkreten Fall wird diese zusätzliche Bedingung durch die zweite der drei Wahlmöglichkeiten für die Orientierung der Elementarzelle erfüllt. Eine Änderung der Benennung der Elementarzellachsen bewirkt eine entsprechende Veränderung der Bezeichnungen der Gleitspiegelebenen ($P2/c = P12/c1 \rightarrow P2/n = P12/n1$).

Tab. 48: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von IrZn₉.

Probe	pb11
Chemische Formel, Formeleinheit	IrZn ₉ , Ir ₄₀ Zn ₃₅₄
$x_{\text{Ir}}/\%$	10,2
Molmasse/g mol ⁻¹	30828,98
Kristallsystem, Raumgruppentyp, <i>Pearson</i> -Symbol	monoklin, $P2/n$ (Nr. 13, $\cong P2/c$, Zellwahl 2), mP 394
Z	1
a/pm	1978,34(12)
b/pm	911,68(9)
c/pm	3223,4(2)
$\beta/^\circ$	96,327(8)
$V/10^6 \text{ pm}^3$	5778,3(8)
Röntgenographische Dichte $\rho_X/\text{g cm}^{-3}$	8,859
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	58,814
Kristallfarbe, -glanz	silberfarben, metallisch
Kristallform, -habitus	polyedrisch
Kristallabmessungen/ mm^3	$0,08 \times 0,14 \times 0,16$
Diffraktometer	IPDS (Stoe & Cie.)
Strahlung	Mo- $K\alpha$
Monochromator	Graphit
T/K	293(3)
Abstand Kristall-IP/mm	80
$\phi_{\text{min}} - \phi_{\text{max}}/^\circ$	0-103 & 104-250
$\Delta\phi/^\circ$	1
Belichtungszeit/min	5 & 15
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}/^\circ$	3,5-48,2
Miller Index Bereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-10 \leq k \leq 10$ $-36 \leq l \leq 36$
Anzahl gemessener Reflexe	43843
Vollständigkeit des Datensatzes	99,0
Datenreduktion	IPDS-Software, X-RED, X-SHAPE
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallflächenindizierung
min/max Transmission	0,0058 / 0,0259
Anzahl unabhängiger Reflexe nach Mittelung	9077
R_{int}	0,1070
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix (SHELXL-97)
Anzahl verwendeter Reflexe	9077
davon beobachtet ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	1133
Anzahl Parameter	400
$R_1(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0765
$R_1(F)$ (alle Daten)	0,2747
Gewichtungsfaktor	0,1000
$wR_2(F^2)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,2047
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0,2789
Goodness of Fit (F^2)	0,790
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}/\Delta\rho_{\text{max.}}$ ($10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$)	-6,379 / 9,882

Tab. 49: Atomlageparameter und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} des IrZn₉ (Kristall pb11). Die Lagen M1 bis M13 sind durch Ir-Atome voll- bzw. teilbesetzt, alle weiteren (bis M99) durch Zn-Atome.

Atom	Lage	x	y	z	f	$U_{\text{iso}}/10^4 \text{ pm}^2$
M1	4g	0,2263(2)	0,5808(3)	0,3516(1)	1	0,0106(7)
M2	4g	0,1793(2)	0,5812(4)	0,5546(1)	1	0,0085(7)
M3	4g	0,7028(2)	0,9191(4)	0,4531(1)	1	0,0096(7)
M4	4g	0,6562(2)	0,9191(4)	0,6563(1)	1	0,0083(7)
M5	2f	3/4	0,9188(5)	1/4	1	0,010(1)
M6	4g	0,1331(2)	0,5815(4)	0,7578(1)	1	0,0088(7)
M7	4g	0,6103(2)	0,9181(4)	0,8595(1)	1	0,0100(8)
M8	4g	0,0876(2)	0,5818(4)	0,9610(1)	1	0,0137(8)
M9	4g	0,5650(2)	0,9185(4)	0,0626(1)	0,84(2)	0,008(2)
M10	4g	0,0430(2)	0,5821(5)	0,1642(2)	0,79(2)	0,012(2)
M11	4g	0,5208(2)	0,9178(6)	0,2654(2)	0,68(2)	0,012(2)
M12	4g	0,9998(3)	0,5820(7)	0,3664(2)	0,67(2)	0,023(3)
M13	4g	0,4796(3)	0,9181(8)	0,4668(3)	0,58(2)	0,029(3)
M14	4g	0,7415(5)	0,914(1)	0,8928(4)	1	0,018(2)
M15	4g	0,2643(5)	0,586(1)	0,7908(4)	1	0,017(2)
M16	4g	0,6965(5)	0,914(1)	0,0972(4)	1	0,014(2)
M17	4g	0,6524(5)	0,912(1)	0,3012(4)	1	0,018(2)
M18	4g	0,1736(5)	0,587(1)	0,1991(4)	1	0,019(2)
M19	4g	0,1308(5)	0,591(1)	0,4045(4)	1	0,019(2)
M20	4g	0,2192(5)	0,586(1)	0,9951(4)	1	0,015(2)
M21	4g	0,7873(5)	0,917(1)	0,6897(4)	1	0,017(2)
M22	4g	0,3104(5)	0,583(1)	0,5882(4)	1	0,018(2)
M23	4g	0,7689(5)	0,773(1)	0,9756(4)	1	0,014(2)
M24	4g	0,2468(5)	0,726(1)	0,0768(4)	1	0,018(2)
M25	4g	0,7248(5)	0,772(1)	0,1782(4)	1	0,015(2)
M26	4g	0,6084(5)	0,906(1)	0,5069(4)	1	0,019(2)
M27	4g	0,1574(5)	0,731(1)	0,4832(4)	1	0,018(2)
M28	4g	0,2023(5)	0,727(1)	0,2800(4)	1	0,015(2)
M29	4g	0,2907(5)	0,726(1)	0,8735(4)	1	0,016(2)
M30	4g	0,6798(5)	0,771(1)	0,3818(4)	1	0,017(2)
M31	4g	0,0868(5)	0,595(1)	0,6092(4)	1	0,020(2)
M32	4g	0,8133(5)	0,775(1)	0,7717(4)	1	0,021(3)
M33	4g	0,6352(5)	0,768(1)	0,5852(4)	1	0,017(2)
M34	4g	0,8332(5)	0,919(1)	0,4870(4)	1	0,017(2)
M35	4g	0,9602(4)	0,580(1)	0,5670(3)	1	0,005(2)
M36	4g	0,3349(5)	0,723(1)	0,6697(4)	1	0,019(2)
M37	4g	0,3554(5)	0,580(1)	0,3860(4)	1	0,019(2)
M38	4g	0,1130(5)	0,733(1)	0,6872(4)	1	0,018(2)
M39	4g	0,5646(5)	0,897(1)	0,7119(4)	1	0,022(3)
M40	4g	0,8779(5)	0,921(1)	0,2851(4)	1	0,016(2)

Tab. 50: (Tab. 49 Forts.) Atomlageparameter und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} des IrZn₉ (Kristall pb11).

Atom	Lage	x	y	z	f	$U_{\text{iso}}/10^4 \text{ pm}^2$
M41	4g	0,3794(5)	0,718(1)	0,4654(4)	1	0,016(2)
M42	4g	0,8567(5)	0,779(1)	0,5675(4)	1	0,017(2)
M43	4g	0,4393(5)	0,923(1)	0,6673(4)	1	0,016(2)
M44	4g	0,7689(5)	0,063(1)	0,9751(4)	1	0,018(2)
M45	4g	0,5906(5)	0,765(1)	0,7889(4)	1	0,019(2)
M46	4g	0,2903(5)	0,435(1)	0,8738(4)	1	0,016(2)
M47	4g	0,9026(5)	0,783(1)	0,3636(4)	1	0,017(2)
M48	4g	0,0417(5)	0,614(1)	0,8149(4)	1	0,021(2)
M49	4g	0,8116(5)	0,064(1)	0,7725(4)	1	0,017(2)
M50	4g	0,3329(5)	0,435(1)	0,6712(4)	1	0,018(2)
M51	4g	0,4003(5)	0,571(1)	0,1851(4)	1	0,017(2)
M52	4g	0,5187(5)	0,885(1)	0,9164(4)	1	0,026(3)
M53	4g	0,2472(5)	0,437(1)	0,0765(4)	1	0,018(2)
M54	4g	0,7271(5)	0,064(1)	0,1781(4)	1	0,019(2)
M55	4g	0,4191(5)	0,426(1)	0,2679(4)	1	0,024(3)
M56	4g	0,4499(5)	0,808(1)	0,7437(4)	1	0,025(3)
M57	4g	0,8546(5)	0,067(1)	0,5701(4)	1	0,020(3)
M58	4g	0,9221(5)	0,935(1)	0,0851(4)	1	0,021(2)
M59	4g	0,3757(5)	0,433(1)	0,4684(4)	1	0,018(2)
M60	4g	0,9266(5)	0,693(1)	0,8450(4)	1	0,022(2)
M61	4g	0,8978(5)	0,070(1)	0,3679(4)	1	0,023(3)
M62	4g	0,9967(5)	0,615(1)	0,0183(4)	1	0,020(2)
M63	4g	0,0264(5)	0,704(1)	0,4416(4)	1	0,021(3)
M64	4g	0,0703(5)	0,739(1)	0,8914(4)	1	0,022(3)
M65	4g	0,2060(5)	0,435(1)	0,2797(4)	1	0,019(2)
M66	4g	0,9759(5)	0,697(1)	0,6435(4)	1	0,021(2)
M67	4g	0,6847(5)	0,064(1)	0,3811(4)	1	0,016(2)
M68	4g	0,5028(5)	0,797(1)	0,5431(4)	1	0,022(3)
M69	4g	0,5499(5)	0,760(1)	0,9941(4)	1	0,021(3)
M70	4g	0,4257(5)	0,713(1)	0,2618(4)	1	0,017(2)
M71	4g	0,5508(5)	0,790(1)	0,3401(4)	1	0,022(3)
M72	4g	0,3933(5)	0,818(1)	0,9425(4)	1	0,028(3)
M73	4g	0,3483(5)	0,813(1)	0,1464(4)	1	0,023(2)
M74	4g	0,8733(5)	0,687(1)	0,0453(4)	1	0,026(3)
M75	4g	0,8155(5)	0,674(1)	0,2466(4)	1	0,026(2)
M76	4g	0,7617(5)	0,668(2)	0,4494(4)	1	0,027(3)
M77	4g	0,2834(5)	0,833(1)	0,3474(4)	1	0,021(2)
M78	4g	0,2374(5)	0,832(1)	0,5512(4)	1	0,026(3)
M79	4g	0,0318(5)	0,444(1)	0,0860(4)	1	0,018(2)
M80	4g	0,0760(5)	0,443(1)	0,8851(4)	1	0,018(2)

Tab. 51: (Tab. 49 Forts.) Atomlageparameter und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} des IrZn₉ (Kristall pb11).

Atom	Lage	x	y	z	f	$U_{\text{iso}}/10^4 \text{ pm}^2$
M81	4g	0,0101(5)	0,944(1)	0,6858(4)	1	0,019(2)
M82	4g	0,4879(5)	0,558(1)	0,7850(4)	1	0,015(2)
M83	4g	0,9663(5)	0,940(1)	0,8851(4)	1	0,019(2)
M84	4g	0,5541(5)	0,055(1)	0,9857(4)	1	0,020(2)
M85	4g	0,7103(5)	0,663(1)	0,6539(4)	1	0,024(3)
M86	4g	0,5982(5)	0,059(1)	0,7850(4)	1	0,015(2)
M87	4g	0,1200(5)	0,439(1)	0,6844(4)	1	0,014(2)
M88	4g	0,6419(5)	0,062(1)	0,5835(4)	1	0,016(2)
M89	4g	0,8160(5)	0,159(1)	0,2434(4)	1	0,021(2)
M90	4g	0,4444(5)	0,561(1)	0,9855(4)	1	0,019(2)
M91	4g	0,1636(5)	0,437(1)	0,4828(4)	1	0,017(2)
M92	4g	0,3905(5)	0,350(1)	0,9344(4)	1	0,022(2)
M93	4g	0,8636(5)	0,159(1)	0,0391(4)	1	0,022(2)
M94	4g	0,3385(5)	0,338(1)	0,1417(4)	1	0,023(3)
M95	4g	0,9148(5)	0,148(1)	0,8314(4)	1	0,026(3)
M96	4g	0,4704(5)	0,744(1)	0,4036(4)	1	0,023(3)
M97	4g	0,4656(5)	0,859(1)	0,1248(4)	1	0,027(3)
M98	4g	0,4490(4)	0,371(1)	0,7232(3)	1	0,020(2)
M99	4g	0,5100(5)	0,753(1)	0,1987(4)	1	0,019(2)

14.3.4 Strukturbeschreibungen

Allgemeines Die Schwierigkeiten im Anschluß an eine erfolgreiche Strukturanalyse auch eine einfache Strukturbeschreibung zu finden, sind im Falle des IrZn₉ besonders ausgeprägt.

Zunächst geben die Gitterparameter nur wenig Aufschluß über eine strukturelle Verwandtschaft des IrZn₉ zur Hochtemperaturphase Ir_{7+7δ}Zn_{97-11δ}, aus der es beim Abkühlen auf Raumtemperatur hervorgeht, und in die es bei erneutem Erwärmen wieder umwandelbar ist. Allenfalls der b -Gitterparameter des IrZn₉ läßt sich mit $b = 911,68(9)$ pm in einen direkten Zusammenhang zur γ -Messing Struktur des Ir₄Zn₂₂ mit $b = 910,75(6)$ pm setzen. Diese Beobachtung ist zwar Ausgangspunkt noch folgender Überlegungen zur metrischen Verwandtschaft der Strukturen des IrZn₉ und Ir₄Zn₂₂, erweist sich aber nicht als hinreichend, um eine strukturelle Verwandtschaft auf atomarer Ebene zu etablieren.

Schicht- und bandartige Struktur motive Abb. 105 zeigt die Projektion einer Elementarzelle des IrZn₉ entlang der monoklinen \mathbf{b} -Achse. Hierbei fällt die relativ gleichförmige Anordnung der Atome in senkrecht zueinander verlaufenden Reihen auf. Man kann dies dazu nutzen, Atome innerhalb einer Schicht zu Netzen zusammenzufassen, um auf diese Weise die Struktur zu analysieren. Abb. 105 zeigt hierfür drei Beispiele, bei denen ein solches Vorgehen, für Fragmente der Kristallstruktur zu relativ einfachen ebenen Netzen führt. Trotzdem ist relativ schnell einsichtig, warum auf diesem Weg keine einfache Strukturbeschreibung des IrZn₉ gegeben werden kann, da die Netze nur in Ausschnitten diese Regelmäßigkeit beibehalten, es für größer ausgedehnte Bereiche aber zwangsläufig zu Störungen der einfachen Struktur motive kommt.

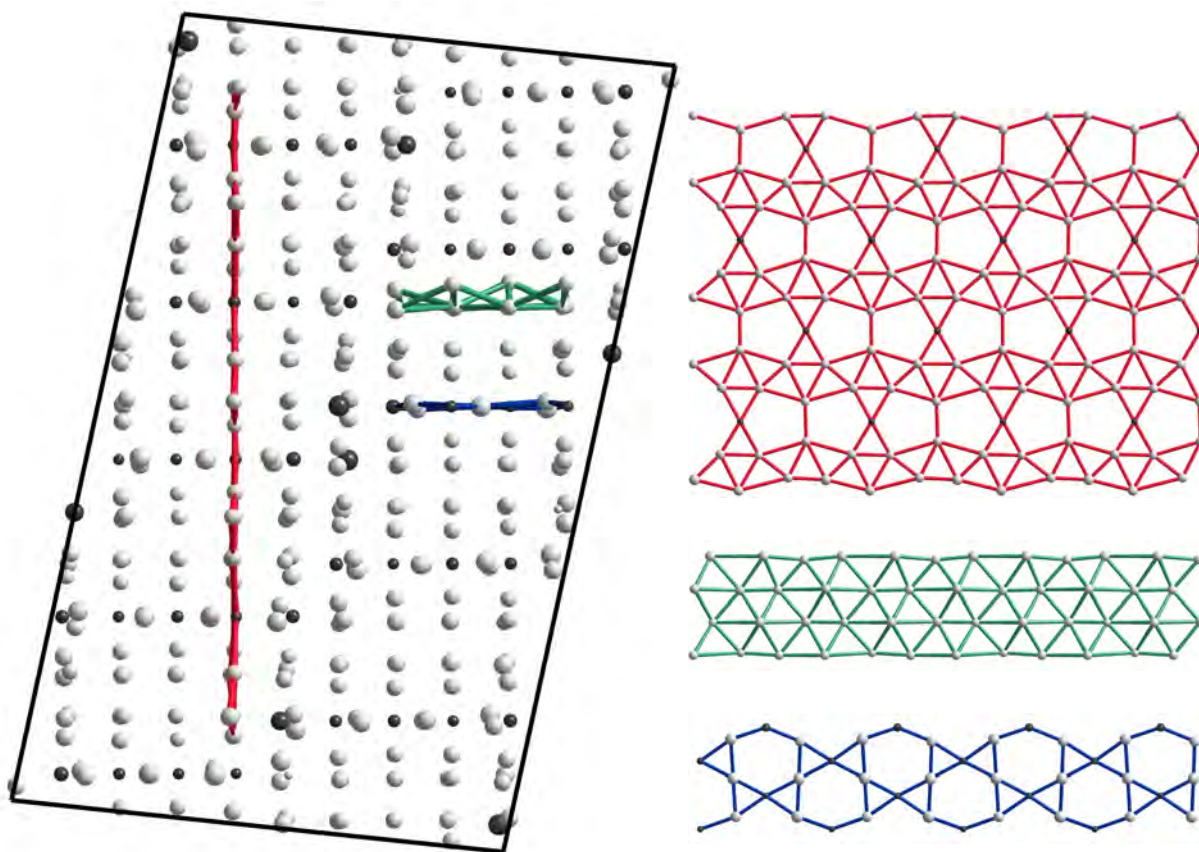


Abb. 105: Parallelprojektion der Kristallstruktur des IrZn_9 entlang b . Die farbig markierten Schichten und Bänder sind rechts daneben entlang ihrer Ebenennormalenvektoren projiziert. Es ergeben sich Fragmente mit polygonalen Elementen: eine Schicht aus Drei- und Fünfecken (rot), ein gewelltes Band aus Dreiecken (grün), sowie ein ebenes Band aus Drei- und Sechsecken (blau). Keine dieser niederdimensionalen Teilstrukturen kann jedoch störungsfrei und über eine Raumdimension hinausgehend ins Unendliche ausgedehnt werden.

Koordinationsanalyse Nachdem der Punktlagensymmetrie keine Hinweise auf komplexere Struktur motive, wie den polyedrischen Baueinheiten mehrschaliger Cluster, zu entnehmen ist – 98 von 99 Punktlagen besitzen die Symmetrie 1 der allgemeinen Lage (*Wyckoff* Symbol $4g$) –, wurde der Weg einer Analyse der Koordinationsumgebungen aller Atome beschriftet.

Manchmal gibt auch die Gesamtzahl der Atome in der Elementarzelle, über ihre Primfaktorzerlegung (!), bereits Auskunft über mögliche Struktur motive. So ist im Fall der kubischen Phase $\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$ (unter Annahme von Vollbesetzung aller Punktlagen) die Anzahl der Atome in der Elementarzelle gleich $416 = 2^5 \cdot 13$. Strukturell läßt sich dies wie folgt interpretieren:

$$\underbrace{2 \cdot 2 \cdot 2}_{\substack{\text{Zellvergrößerung} \\ \text{zur} \\ cF\text{-Zelle}}} \cdot \underbrace{2}_{\substack{\text{Zwei Cluster} \\ \text{pro} \\ cI\text{-Zelle}}} \cdot \underbrace{2 \cdot 13}_{\substack{\text{Einzelner} \\ \gamma\text{-Cluster}}} = 416 \tag{14.3.1}$$

Demgegenüber ist, im Falle des IrZn_9 , $394 = 2 \cdot 197$ nur wenig aufschlußreich.

Um die Mehrdeutigkeiten bei der Definition von Koordinationszahlen und -polyedern zu umgehen, wurde hierzu eine Zerlegung der Struktur in mathematisch eindeutig definierte Wirkungsbereiche (*Dirichlet*-Domänen, *Voronoi*-Polyeder) vorgenommen. Die Berechnung auf Basis der

geometrischen Kristallstruktur erfolgte mit dem Programm DIDO95^[301] unter Verwendung der Äquipartitionsmethode. Einzelheiten zur Methode sind in Abschnitt 8.3 zusammengefasst.

Die besondere Aufstellung der Elementarzelle erforderte eine manuelle Anpassung der Informationen zur Raumgruppe. Die angepasste Datei lautet:

```
P 1 2/n 1
4
2
-1 0 0 1 2 0 1 0 0 0 0 0 -1 1 2
-1 0 0 0 0 0 -1 0 0 0 0 0 -1 0 0
P
```

Die erste Zeile enthält hierbei das vollständige Raumgruppensymbol nach *Hermann–Mauguin*. Die zweite Zeile gibt die Ordnung der zur Raumgruppe gehörigen Punktgruppe an. Die dritte Zeile beschreibt die Anzahl der Generatoren, die im folgenden explizit, mit Ausnahme der Identitätsoperation und der Translationen, aufgelistet sind ($-x + \frac{1}{2}, y, -z + \frac{1}{2}$ und $-x, -y, -z$ in herkömmlicher Schreibweise). In der letzten Zeile befindet sich schließlich das *Bravais*-Symbol des Translationsgitters.

Das Ergebnis der Analyse ist in Tab. 52 zusammenfassend dargestellt. Wie für viele strukturell komplexe intermetallische Phasen typisch beobachtet man eine große Anzahl unterschiedlicher Koordinationsumgebungen. Auch der allgemeine Trend zu hohen Koordinationszahlen $CN \geq 12$ wird erfüllt. Die Koordinationspolyeder sind zumeist irregulär deltaedrisch und entsprechen so nur in Ausnahmefällen den von *Frank* und *Kasper* beschriebenen Polyedern für tetraedrisch dicht gepackte Strukturen. Eine Ausnahme bilden die Koordinationspolyeder der Lagen M1 bis M10 und M76 bis M78, die Ikosaeder darstellen (der Wirkungsbereich eines ikosaedrisch koordinierten Atoms wird durch ein Pentagondodekaeder beschrieben: $12 \times f_5^{DD}$).

Aufgrund der beschriebenen Koordinationsverhältnisse erschien es zunächst sinnvoll die Verteilung ikosaedrisch umgebener Atomlagen innerhalb der Kristallstruktur zu studieren (Abb. 106). Hierbei beobachtet man eine relative Gleichverteilung dieser Lagen. Alle Ikosaeder zusammen bilden miteinander verknüpfte, quasi-zweidimensionale Schichtfragmente (Abb. 106: blaue und rote Ikosaeder); einzelne Ikosaeder (Abb. 106: blau) bilden isolierte, quasi-nulldimensionale Struktur-motive.

Tab. 52: Analyse der Koordinationsumgebungen in der Kristallstruktur des IrZn₉ auf Grundlage der Partitionierung in *Dirichlet*-Domänen nach dem Potenzebenenverfahren. Anzahl der n -gonalen Seitenflächen der Dirichlet-Domäne

CN	$N(f_n^{\text{DD}})$					
	3	4	5	6	7	
12	-	-	12	-	-	M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9, M10, M76, M77, M78
	-	2	8	2	-	M11
12+	1	-	9	3	-	M85
	1	2	5	5	-	M12
13	1	-	9	3	-	M75, M89, M94
	-	3	6	4	-	M50, M57, M59, M61
	-	1	10	2	-	M27, M30, M33, M38, M45, M64, M69, M96
13+	-	1	20	3	-	M24, M25, M46
	1	-	10	2	1	M28
	1	3	3	7	-	M55
	1	1	8	3	1	M49
	2	-	8	2	2	M73
14	-	2	8	4	-	M72, M74, M92, M95
	-	1	10	3	-	M23, M29, M53, M44, M54
	-	4	4	6	-	M31, M48, M52, M56, M58, M60, M62, M63, M71, M82, M83, M86, M90
	1	3	3	7	-	M35, M43
	2	-	6	6	-	M99
	2	-	8	2	2	M93
	2	3	2	5	2	M13
14+	-	2	8	5	-	M67, M91
	-	4	4	7	-	M36, M39, M66, M81, M87
	1	1	8	4	1	M65
	1	3	4	6	1	M32
	1	4	3	5	2	M26, M68
15	-	-	12	3	-	M14, M15, M16, M20
	-	1	10	4	-	M21, M22, M34, M37
	-	2	8	5	-	M18, M88
	-	3	6	6	-	M17, M40
	-	4	4	7	-	M19, M41, M42, M47, M70, M79, M80, M84, M98
	1	2	6	5	1	M51
	1	4	2	7	1	M97

Lokale Strukturmotive Betrachtet man die Kristallstruktur des IrZn₉ um diese ikosaedrischen „Zentren“, d. h. die Umgebung der vier Punktlagen M2, M5, M7 und M10, genauer, macht man insofern eine überraschende Beobachtung, als man nahezu reguläre Kuboktaeder als nächste Schale findet. Dies sei für den Cluster um die Lage M5 beispielhaft illustriert (Abb. 107).

Beginnend bei der zentralen Position (CC) folgen aufeinander: ein Ikosaeder (IC), ein nahezu reguläres (!) Kuboktaeder (CO), sowie eine eckengekappte Variante des Rhombendodekaeders

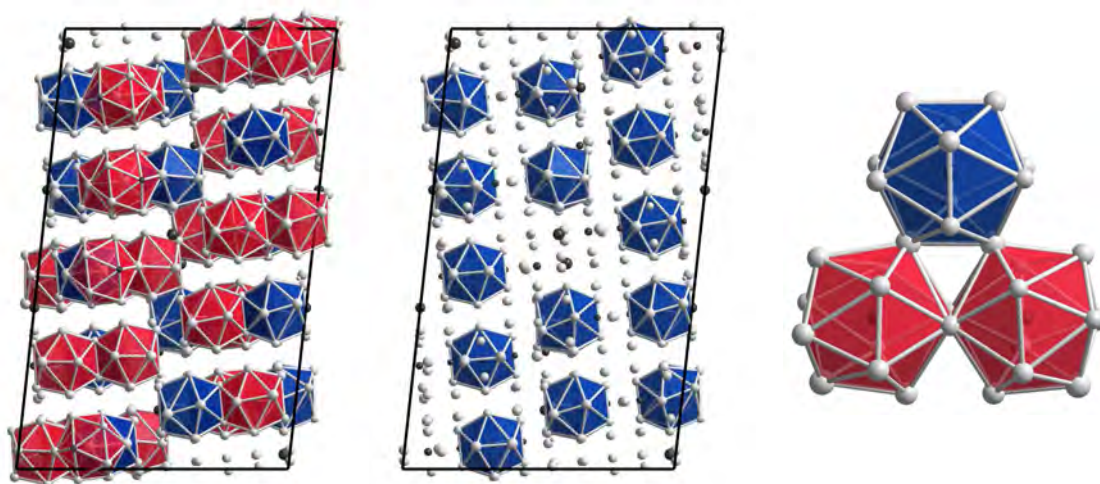


Abb. 106: Verteilung von ikosaedrischen Koordinationspolyedern in der Kristallstruktur des IrZn_9 . Abgebildet sind eine Projektion aller ikosaedrischer Koordinationspolyeder auf die ac -Ebene (links; Lagen M1 bis M10 und M76 bis M78; Ikosaeder der Lagen M2, M5, M7 und M10: blau, Ikosaeder der restlichen Lagen: rot), dieselbe Projektion für Ikosaeder der Lagen M2, M5, M7 und M10 (mitte), sowie eine lokal beobachtbare Baueinheit aus ecken- und kantenverknüpften Ikosaedern (rechts; Blauer Ikosaeder um Lage M5, rote Ikosaeder um Lage M6).

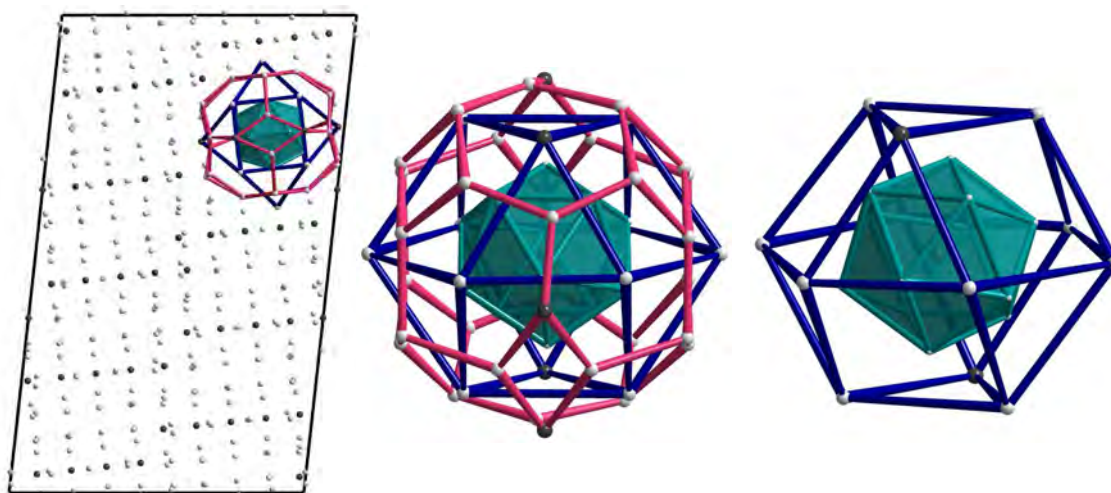


Abb. 107: Aus polyedrischen Schalen aufgebauter Cluster um die einzige spezielle Lage $2f$ (Atom M5) in der Kristallstruktur des IrZn_9 (Punktsymmetrie $C_i \cong \bar{1}$).

(die Kappung erfolgt nur an solchen Eckpunkten, an denen jeweils vier Rhomben aneinanderstoßen), des zum Kuboktaeder dualen Polyeders (diese letzte polyedrische Clusterschale besitzt 32 Ecken, 48 Kanten, sowie 18 Flächen, von denen 12 Flächen sechseckig sind und 6 Flächen rautenförmig. Die Mittelpunkte der Rauten bilden hierbei die Eckpunkte eines Oktaeders.). In der Struktur des IrZn_9 liegen diese Cluster interpenetrierend vor, wobei die erste Verknüpfung zu benachbarten Clustern gleicher Bauart bereits über spezielle Eckpunkte des Kuboktaeders (der zweiten, d. h. „vorletzten“ Clusterschale) erfolgt (vgl. Tab. 53).

Die in Abb. 107 gezeigten Cluster treten in ähnlicher Weise auch um die Lagen M2, M7 und M10 auf. Zusammengenommen erfassen sie alle Atome der Kristallstruktur (durch die Verknüpfung z. T. in mehrfacher Zählung; vgl. Tab. 53). Tab. 53 fasst die Informationen zu den jeweils

am Aufbau der Cluster beteiligten Lagen zusammen (ausgenommen der Lagen der äußersten Clusterschale, die den entsprechend nicht aufgeführten Lagen entsprechen).

Tab. 53: Zuordnung der Atomlagen zu den vier symmetrisch verschiedenen, topologisch äquivalenten -Clustern des IrZn₉. Mit CC, IC und CO sind die zentrale Lage und die Lagen der ikosaedrischen und kuboktaedrischen Polyederschale gekennzeichnet. Den zentralen Lagen ist das entsprechende *Wyckoff*-Symbol zugeordnet (*4g* für alle weiteren Lagen). N_{Wyck} gibt die Anzahl der symmetrisch unabhängigen Lagen, die zum vollständigen Aufbau des jeweiligen Polyeders benötigt werden. In jeweils einem Paar von Kuboktaedern doppelt auftretende Lagen sind *kursiv* hervorgehoben, entsprechende Positionen wurden pro Cluster nur zur Hälfte gezählt (die kuboktaedrischen Schalen von Cluster I und III bzw. II und IV teilen sich jeweils zwei gemeinsame Punktlagen). Ikosaedrisch umgebene Atome sind serifenlos dargestellt.

Cluster	M^{CC}	M_{12}^{IC}	M_{12}^{CO}	N_{Wyck}
I	M2 (<i>4g</i>)	M20, M22, M27, M29, M31, M46, M72, M76, M78, M90, M91, M92	M8, M15, M19, M23, M30, <i>M35</i> , M44, M47, <i>M61</i> , M67, M69, M84	24 (= 1 + 12 + 11)
II	M5 (<i>2f</i>)	M17, M25, M40, M54, M75, M89 (jeweils 2×)	<i>M11</i> , M16, M36, M38, <i>M50</i> , M87 (jeweils 2×)	12 (= 1 + 6 + 5)
III	M7 (<i>4g</i>)	M14, M21, M42, M45, M52, M57, M66, M73, M81, M86, M94, M97	M4, M24, M28, M34, <i>M35</i> , M39, M53, <i>M61</i> , M63, M65, M82, M99	24 (= 1 + 12 + 11)
IV	M10 (<i>4g</i>)	M18, M37, M48, M55, M60, M70, M71, M79, M80, M95, M96, M98	M1, <i>M11</i> , M32, M33, M49, <i>M50</i> , M51, M56, M58, M62, M64, M88	24 (= 1 + 12 + 11)
				84 (von 99)

Man erkennt, daß auf diese Weise bereits ein Großteil der Struktur erfasst wird (84 von 99 Punktlagen bzw. $1 \times 2 + 83 \times 4 = 334$ Atome von 394 Atomen, oder etwa 84,8% in beiden Fällen). Ein Teil der übrigen Lagen kann noch zu eigenen Baueinheiten (quadratische oder rautenförmige Tetramere, Tetraeder) zusammengefasst werden, ohne daß sich jedoch eine vollständige geometrische Erfassung aller Atomlagen ergäbe (die restlichen Atome erfüllen daher den Status als *glue atoms*).

Eine Abbildung der damit erfassten Strukturbereiche gibt Abb. 108. Darin sind nebeneinander das Netzwerk aus kuboktaedrischen Lagen, sowie dasselbe zusammen mit den zentrierenden Ikosaedern und schließlich allen verbleibenden Atomen abgebildet. Die Kuboktaeder sind in der Elementarzelle parallel zur monoklinen **b**-Achse auf abwechselnder Höhe positioniert, bilden aber in einer windschiefen Richtung zur selben eine aufeinanderfolgende Anordnung (vgl. Abb. 116).

Für das beschriebene Strukturmodell spricht, und besondere Erwähnung verdient, vor allem die Regularität der Kuboktaeder (mit Ausnahme der Endglieder), deren Seitenflächen, anders als im Falle eines prototypischen γ -Messing Clusters, annähernd quadratisch sind.⁶⁹ Der Regularität der Kuboktaeder wird umso mehr Bedeutung beigemessen, als es keine symmetrischen Zwänge hierfür gibt, die dies erfordern würden. Im Fall der Lage M5 ist die Punktlagensymmetrie, und damit die Symmetrie des Clusters, gerade mal $\bar{1}$, im Fall aller anderen Punktlagen nur 1, d. h. außer

⁶⁹Für einen prototypischen γ -Messing Cluster beobachtet man stattdessen rechteckige Begrenzungsflächen, die jedoch interessanterweise auch insoweit speziell sind, als es sich annähernd um „goldene Rechtecke“ mit einem Seitenverhältnis von $1 : \tau$ mit τ der Maßzahl des goldenen Schnittes handelt (siehe [463] Abschnitt 7.2.6).

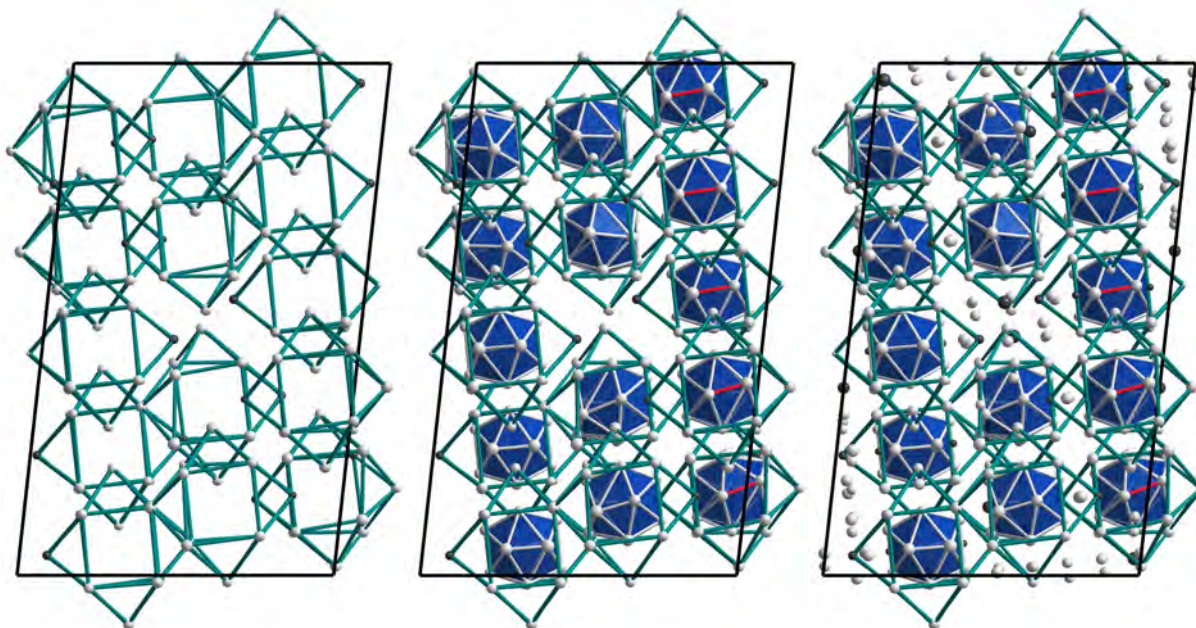


Abb. 108: Nahezu reguläre Kuboktaeder in der Struktur des IrZn_9 . Der linke Teil der Abbildung zeigt die Kuboktaeder in Kugel-Stab Ansicht, in der Mitte sind die zentrierenden Icosaeder ergänzt, im rechten Teil der Abbildung alle weiteren, durch die kuboktaedrischen Cluster nicht erfassten *glue*-Atome. Betrachtet man die einzeln rot hervorgehobenen Kanten der Icosaeder, erkennt man, entlang der durch die Kuboktaeder definierten Richtung, eine Taumelbewegung der Kanten, was als Indiz für eine strukturelle Modulation gedeutet wird (Modulation = quasi-kontinuierliche Variation einer fundamentalen Baueinheit; vgl. hierzu den Abschnitt 21 und insbesondere Abb. 253 zur inkommensurablen Modulation des IrZn_3).

der Identität existieren keine weiteren, durch die Raumgruppe begründeten, Symmetrieelemente innerhalb des Clusters!

Neben dieser Beobachtung ist auch die prinzipielle Polyederabfolge, wie sie Abb. 109 zeigt, von Interesse.

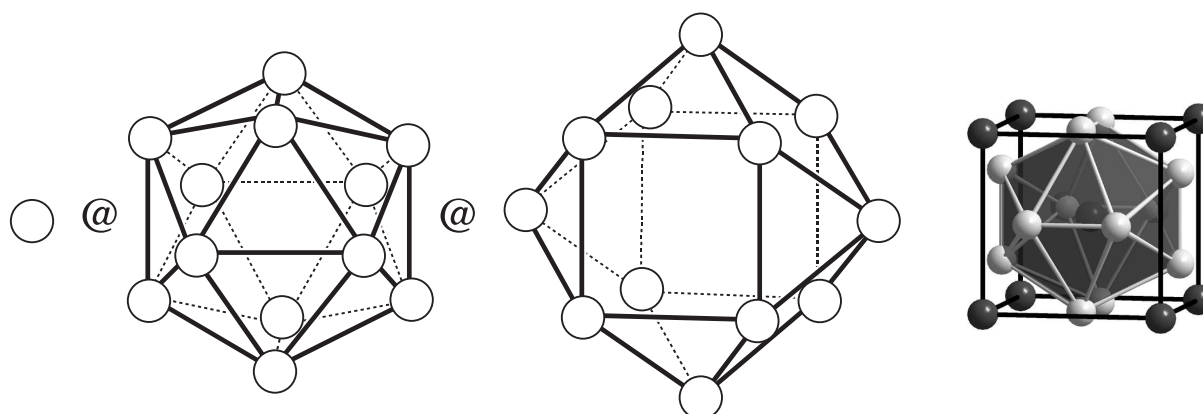


Abb. 109: Schalenförmig polyedrischer Aufbau $M @ M_{12}^{\text{Ico}} @ M_{12}^{\text{CO}}$ des M_{25} -Clusters als lokaler Baueinheit in der Kristallstruktur des IrZn_9 (links; „Ico“ kennzeichnet die ikosaedrische, „CO“ die kuboktaedrische Schale) und Elementarzelle des Cr_3Si -Strukturtyps (rechts; $cP8$, $Pm\bar{3}n$ (Nr. 223), Si auf $2a : 000$, Cr auf $6c : \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}$). Die Orientierung der Iksaederkanten zu denen des (innerhalb des Kuboktaeders eingeschriebenen) Würfels entspricht sich in beiden Strukturen.

Abb. 109 zeigt den schalenförmigen Aufbau des aus insgesamt 25 Atomen ($25 = 1 + 12 + 12$) aufgebauten Clusters, der mit dem Iksaeder (Eigensymmetrie $I_h \cong \bar{5}3m$) und dem Kuboktaeder

(Eigensymmetrie $T_d \cong \bar{4}3m$) zwei symmetrisch unvereinbare Polyeder enthält. Das Kuboktaeder erscheint darin als vierfach zonenartig von quadratischen Pyramiden überdachter Würfel. Es existiert nun aber eine elegante Einbeschreibung eines Ikosaeders in einen Würfel, indem auf den Seitenflächen des Würfels paarweise orthogonal zueinander stehende Hanteln aus Atomen angeordnet werden und benachbarte Hanteln jeweils durch den Raum durch Kanten verbunden werden. Die Einbeschreibung eines solchermaßen konstruierten, zentrierten Ikosaeders in einen Würfel beschreibt nun die Struktur des β -W Typs (binär: Cr_3Si Typ), dem einfachsten Beispiel einer „ikosaedrischen“ Phase mit kubischer Symmetrie. Während das reguläre Kuboktaeder nämlich die Koordinationsumgebung in der kubisch dichtesten Atompackung beschreibt, ist ein reguläres Ikosaeder nur unter Aufhebung der Symmetrieäquivalenz seiner Eckpunkte mit einem Translationsgitter vereinbar. Für gleichgroße Kugeln stellt das Kuboktaeder (alternativ das Antikuboktaeder) das bestmögliche Packungsmotiv dar, allerdings ändert sich dies zugunsten des Ikosaeders, wenn die zentrierende Kugel etwas kleiner sein darf. Beide Polyeder stellen außerdem alternative geometrische Anordnungen für zwölf Kugeln dar, die zudem über eine einfache Transformation ineinander überführt werden können (als Teil von *Buckminster Fullers* sogenannter *Jitterbug transformation*; Abb. 110).

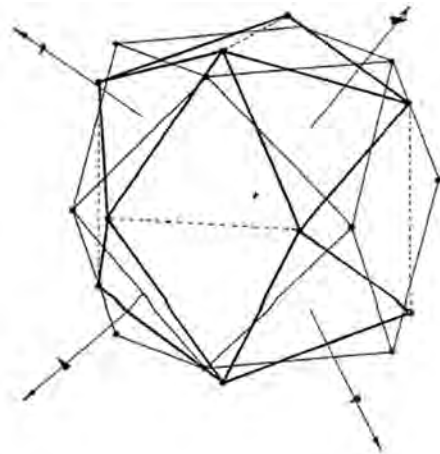


Abb. 110: Kooperativ und kontinuierlich verlaufende Umwandlung eines regulären Kuboktaeders in ein reguläres Ikosaeder (orthographische Projektion; unverändert übernommen aus [384]).

Ein Transformationsmechanismus wie eben illustriert begründet die Frage, ob ein solcher Mechanismus nicht auch in einer rekonstruktiven Phasenumwandlung vorstellbar wäre bzw. ob kuboktaedrische und ikosaedrische Strukturmodelle nicht zumindest im Sinne einer Polymorphie gedeutet werden können. Tatsächlich wird eine solche Polymorphie experimentell in binären Systemen aus Kolloidpartikeln beobachtet,⁷⁰ die der Zusammensetzung AB_{13} genügen.^[466] Die Anwesenheit von Clustern der beschriebenen Art zeichnen IrZn_9 somit als interessantes Bindeglied zwischen kubischen und ikosaedrischen Strukturen aus (vgl. die Elementstrukturen des Bors bzw. kubische Approximanten zu ikosaedrischen Quasikristallen).

Cluster-Transformation Auf die Strukturchemie binärer Ir–Zn-Phasen bezogen besitzt das geschilderte Strukturmodell den Vorteil, daß es einen geometrischen Transformationsmechanismus

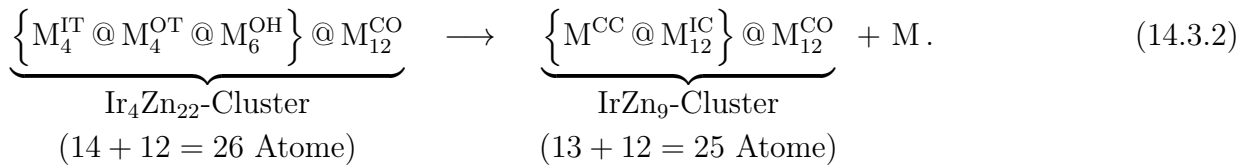
⁷⁰Binäre Systeme aus Kolloidpartikeln bilden hierbei erstaunlich häufig Strukturen, die von intermetallischen Phasen bekannt sind (hier z. B. NaZn_{13} ; für einen allgemeinen Überblick siehe [464, 465]).

anbietet, nach dem die Umwandlung eines γ -Ir₄Zn₂₂-Clusters mit 26 Atomen in einen IrZn₉-Cluster mit 25 Atomen, zumindest formal, erfolgen kann. Dies ist deshalb wichtig, weil es schlechterdings irgendeinen strukturell plausiblen Umwandlungsmechanismus zwischen der Hochtemperaturphase Ir_{7+7 δ} Zn_{97-11 δ} (mit γ -messingartigen Clustern als lokalem Strukturmotiv) und der Tieftemperaturphase IrZn₉ (mit M₂₅-Clustern (M^{CC} @ M₁₂^{IC} @ M₁₂^{CO}) als lokalem Strukturmotiv) geben muß.⁷¹

Verfolgt man diese Idee weiter, dann ergibt sich, bezogen auf einen idealen γ -Messing Cluster, folgendes Bild:

Ein γ -Messing Cluster besteht aufeinanderfolgend aus zwei orthogonal zueinander orientierten tetraedrischen, einer oktaedrischen und einer abschließenden kuboktaedrischen Schale. Bei gleicher Kantenlänge bilden die Tetraeder einen Würfel und zusammen mit den sechs Positionen des folgenden Oktaeders ein Rhombendodekaeder.

Entfernt man nun gedanklich zwei einander gegenüberliegende Eckpunkte des Oktaeders (und die dazugehörigen Verbindungslinien des Rhombendodekaeders) wird aus dem Rhombendodekaeder ein Polyeder mit dem topologischen Verknüpfungsmuster eines Kuboktaeders. Eines der vormals auf einer oktaedrischen Lage befindlichen Atome wandert hierbei in das Zentrum des Clusters, das andere in den zwischen den Clustern befindlichen Raum. In symbolischer Notation:



Der Übergang von einer Struktur mit M₂₆- zu einer mit M₂₅-Clustern wird durch die hypothetischen, Zn- und Ir-reichen Grenzstrukturen der Hochtemperaturphase Ir_{7+7 δ} Zn_{97-11 δ} qualitativ untermauert, wenn man die mittlere Atomanzahl über alle vier symmetrisch inäquivalenten Cluster der beiden Grenzstrukturen berechnet:

$$\text{Zn-reich} \quad \frac{26 + 27 + 29 + 22}{4} = 26 \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{26 + 26 + 26 + 22}{4} = 25 \quad \text{Ir-reich} . \quad (14.3.3)$$

In einem Fall beträgt die mittlere Atomanzahl, gemittelt über vier Cluster vom Typ des γ -Messings (26 Atome), des kubisch innenzentrierten β -Messings (27 Atome), des α -Mn (29 Atome), sowie des Ti₂Ni (22 Atome), 26 Atome, im anderen Fall ergibt sich aus drei γ -Messing Clustern und einen vom Ti₂Ni-Typ eine mittlere Atomanzahl von 25 Atomen.

Einzelheiten und Erweiterungen des Clustermodells Abb. 108 zeigt die Verteilung kuboktaedrisch umhüllter, durch Ir-Atome zentrierter Ikosaeder in der Kristallstruktur des IrZn₉. Berücksichtigt man die durch das Modell aus M₂₅-Kuboktaedern (M^{CC} @ M₁₂^{IC} @ M₁₂^{CO}) nicht erfassten Atome dann fällt auf, daß in unmittelbarer Nachbarschaft zu den kuboktaedrischen Basisflächen⁷²,

⁷¹Natürlich gilt hierbei die Einschränkung, daß die γ -messingartigen Cluster der einen Struktur nicht zwangsläufig aus denen der anderen hervorgehen müssen. Dem Autor genügt die Anwesenheit ähnlicher Cluster in beiden Strukturen, um genau dies zu postulieren, ohne jedoch sagen zu können, wie man diese Hypothese experimentell prüfen könnte.

⁷²Als Basisflächen sollen im folgenden gegenüberliegende, gestaffelt orientierte Dreiecksflächen gelten, das Kuboktaeder ist dann durch seine Eckfolge 3 : 6 : 3 definiert.

d. h. den Flächen, mit denen benachbarte Kuboktaeder aneinander grenzen, jeweils weitere drei Atome lokalisiert sind, die ebenfalls eine Dreiecksfläche bilden, und zwar annähernd in denselben Ebenen, die durch die kuboktaedrischen Basisflächen definiert werden (siehe Abb. 112 links). Dadurch ergibt sich eine alternierende Folge aus kleinen und großen Sechsecken, die fortlaufend antiprismatisch zueinander orientiert sind. Dies erlaubt nun mindestens eine, im Grunde genommen sogar sehr viele weitere, alternative Sichtweisen, nach der zwölf einzelne Atome sich zu Polyedern zusammenfassen lassen. Neben der bereits geschilderten kuboktaedrischen Anordnung um eine der Lagen M2, M5, M7 und M10 existiert eine weitere kuboktaedrische Anordnung, jedoch in einer anderen Orientierung relativ zur ersten, sowie entsprechend zwei verschieden orientierte anti-kuboktaedrische Anordnungen (Abb. 111).

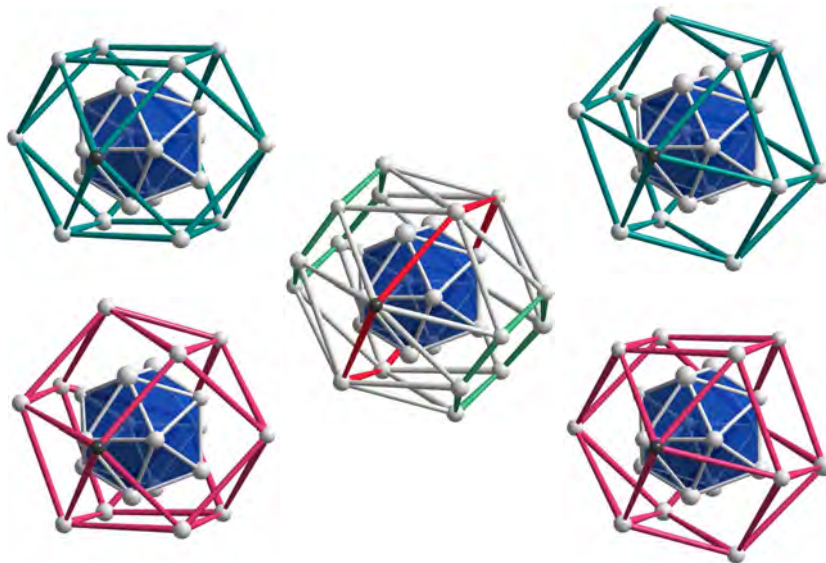


Abb. 111: Mögliche kuboktaedrische (CO, türkis) und antikuboktaedrische (AC, magenta) Clusterorientierungen (periphere Cluster), die sich aus einer antiprismatischen Abfolge von Sechsecken ergeben (zentraler Cluster, grün und rot). Im Zentrum aller Cluster befindet sich die ikosaedrisch umgebene, höchstsymmetrische Atomlage M5. Einige der möglichen Kombinationen, die sich ergeben, wenn die Orientierung benachbarter Cluster betrachtet wird, sind in Abb. 112 abgebildet.

Die Vielfalt der Möglichkeiten erhöht sich erneut, wenn man die Orientierung benachbarter Polyeder betrachtet. Die $4^2 = 16$ möglichen Anordnungen sind im folgenden schematisch zusammengefasst:

$$\begin{array}{ll}
 \triangleright\triangleleft\triangleright\triangleleft & = \text{AC}\triangleright\text{AC} & \triangleleft\triangleleft\triangleleft\triangleleft & = \text{CA}\triangleleft\text{CA} \\
 \triangleright\triangleleft\triangleright\triangleleft\triangleleft & = \text{AC}\triangleright\text{CO} & \triangleleft\triangleleft\triangleleft\triangleleft\triangleright & = \text{CA}\triangleleft\text{OC} \\
 \triangleright\triangleleft\triangleright\triangleleft\triangleright & = \text{AC}\boxtimes\text{OC} & \triangleleft\triangleleft\triangleleft\triangleright\triangleleft & = \text{CA}\boxtimes\text{CO} \\
 \triangleright\triangleleft\triangleleft\triangleright\triangleright & = \text{CO}\boxtimes\text{AC} & \triangleleft\triangleright\triangleleft\triangleleft\triangleleft & = \text{OC}\boxtimes\text{CA} \\
 \triangleleft\triangleleft\triangleright\triangleright\triangleright & = \text{OC}\triangleright\text{AC} & \triangleright\triangleleft\triangleleft\triangleleft\triangleleft & = \text{CO}\triangleleft\text{CA} \\
 \triangleright\triangleleft\triangleright\triangleleft\triangleleft & = \text{AC}\boxtimes\text{CA} & \triangleleft\triangleleft\triangleleft\triangleright\triangleright & = \text{CA}\boxtimes\text{AC} \\
 \triangleright\triangleleft\triangleleft\triangleright\triangleleft & = \text{CO}\boxtimes\text{CO} & \triangleleft\triangleright\triangleleft\triangleleft\triangleright & = \text{OC}\boxtimes\text{OC} \\
 \triangleleft\triangleleft\triangleright\triangleright\triangleleft & = \text{OC}\triangleright\text{CO} & \triangleright\triangleleft\triangleleft\triangleleft\triangleright & = \text{CO}\triangleleft\text{OC}
 \end{array} \tag{14.3.4}$$

Dabei ist $\triangleright\triangleleft$ ($\triangleleft\triangleright$) die symbolische Darstellung eines Kuboktaeders in der ersten (zweiten) möglichen Orientierung, mit CO (OC) als Kurzschrift. Entsprechend ist $\triangleright\triangleright$ ($\triangleleft\triangleleft$) die symbolische Darstellung eines Anti-Kuboktaeders in der ersten (zweiten) möglichen Orientierung, mit

AC (CA) als Kurzschrift. Der Modus der Verknüpfung wird durch \triangleright und \triangleleft symbolisiert, wenn es sich um „ekliptisch“ angeordnet erscheinende, d. h. über eine Polyederfläche kondensierte Polyeder handelt (*match*), und mit \boxtimes wenn die Anordnung gestaffelt und ohne Kondensation erfolgt (*mismatch*). Somit sind jeweils in der Hälfte der Fälle ekliptische und gestaffelte Anordnungen möglich. Jede der zwei Clusterorientierungen des Kuboktaeders und Anti-Kuboktaeders kommt hierbei in acht verschiedenen Paarungen vor. Eine kleine Auswahl der Verknüpfungsmöglichkeiten illustriert Abb. 112.

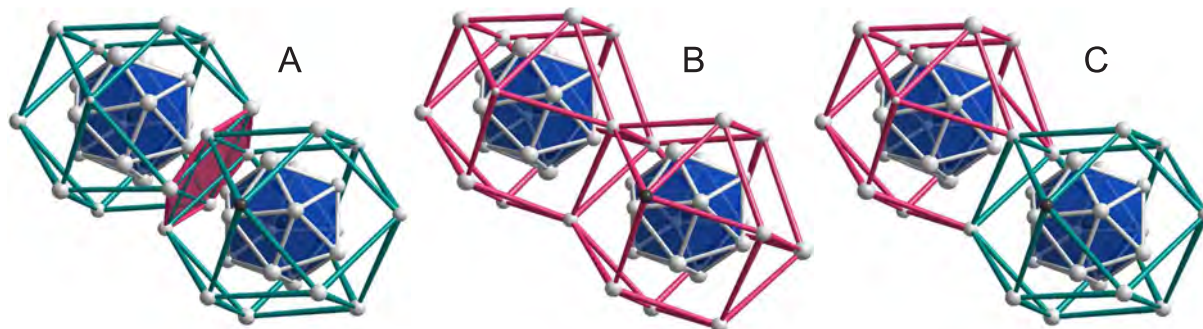


Abb. 112: Drei der 16 möglichen Kombinationen unterschiedlich orientierter kuboktaedrischer und antikuboktaedrischer Cluster. Abgebildet sind je ein Paar gleichartig orientierter Kuboktaeder (A, gestaffelt/*mismatch*), gleichartig orientierter Antikuboktaeder (B, kondensiert/*match*), sowie eine passende Kombination aus beiden (C, kondensiert/*match*). Im Fall A beträgt der kürzeste Abstand innerhalb des rot unterlegten Sechsecks aus Zn-Atomen 253,5(7) pm, was jedoch nicht der kürzeste Abstand innerhalb der Struktur ist (dieser beträgt 242,1(6) pm für zwei über das Inversionszentrum verbundene Atome der Lage M62).

Gleichartig orientierte Kuboktaeder, wie in dem in Abb. 108 gezeigten Strukturmodell, ergeben keinen zusammenhängenden (d. h. basisflächenkondensierten) Verbund von Polyedern, gleichartig orientierte Anti-Kuboktaeder tun dies, ebenso wie in ihrer relativen Orientierung aufeinander abgestimmte alternierende Polyederketten aus Kuboktaedern und Antikuboktaedern (vgl. hierzu die schematischen Verknüpfungsformeln in Gl. 14.3.4). Eine alternative Strukturbeschreibung zu Abb. 108 illustriert daher Abb. 113.

Das zugrundeliegende Prinzip des Polyederverbands (aus sieben aufeinanderfolgenden, über die Basisflächen kondensierten Polyedern) wird vor allem in der Seitenansicht deutlich (Abb. 115 für eine Abbildung der gesamten Zelle in Aufsicht und Seitenansicht, sowie Abb. 116 für einen Ausschnitt, der eine einzelne Baueinheit und zwei benachbarte Polyeder zeigt). Man beachte auch die Lage der blau markierten Rauten aus jeweils vier, zwischen den einhüllenden Polyedern befindlichen Atomen. Die Richtung der Polyederstränge ist dabei durch $\approx [2 \bar{1}5 6] \perp (\bar{3} 10 \bar{4}8)$ gegeben. Abschließend für diese Form der Strukturbeschreibung sei noch erwähnt, daß einige der benachbarten Clusterzentren in guter Näherung die geometrische Form eines gleichseitigen Dreiecks bzw. Quadrats bilden (die quadratische Anordnung zeigt Abb. 114; darüberhinausgehend ist jedoch kein einfaches Netzwerk der Clusterzentren zu erkennen).

All dies mag als Beispiel dafür gelten, daß eine niedrige Symmetrie des *Bravais*-Gitters nichts über die Existenz von lokal sehr gut erfüllten Pseudosymmetrien aussagt, oder aber das Gegenteil bedeuten: daß im Sinne der *Ramsey*-Theorie^[467] eine Punktmenge hinreichender Komplexität die Existenz bestimmter Atomanordnungen zwangsläufig bedingt.⁷³

⁷³Etwas genauer (und mathematisch trotzdem sehr ungenau) stellt die *Ramsey*-Theorie die Frage, wie groß eine mathematisch definierte Struktur (z. B. eine Menge, ein Graph etc.) mindestens sein muß, damit das Auftreten einer mathematisch definierten Teilstruktur mit zuvor bestimmten Eigenschaften zwingend gesichert ist.

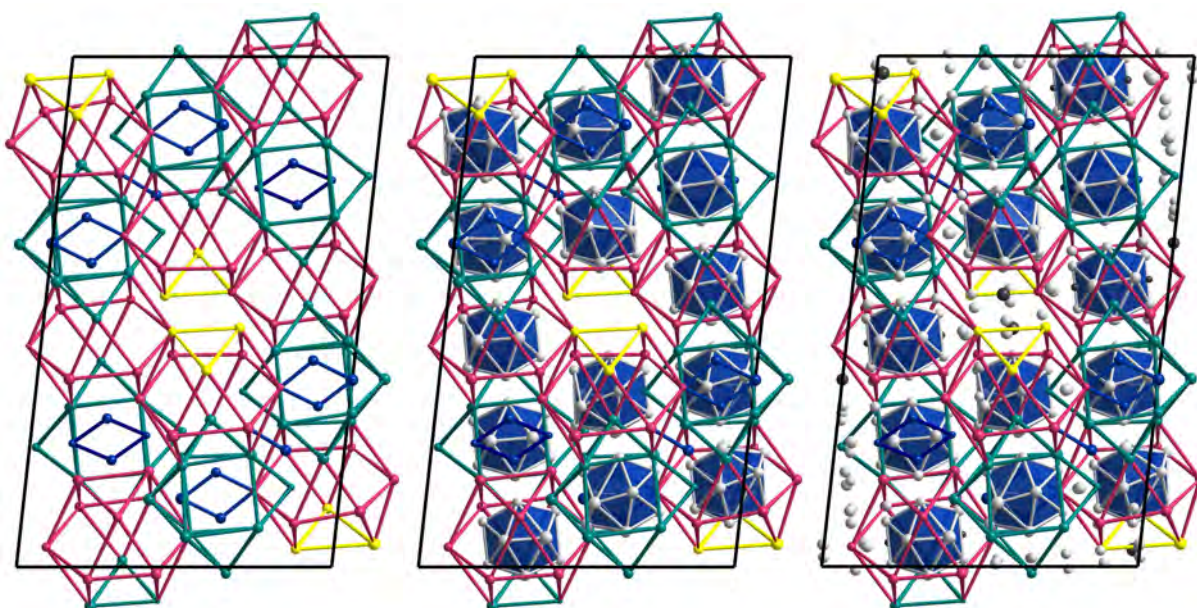


Abb. 113: Kuboktaeder und Antikuboktaeder in alternierender Anordnung in der Kristallstruktur des IrZn₉. Gelbe Dreiecke markieren den Abbruchpunkt der Polyederstränge in Nachbarschaft zu einem Inversionszentrum. In ähnlicher Weise sind weitere, prinzipiell äquivalente Zuordnungen von Atomen zu den beiden Polyedertypen möglich. Die Darstellung entspricht der in Abb. 108 gewählten.

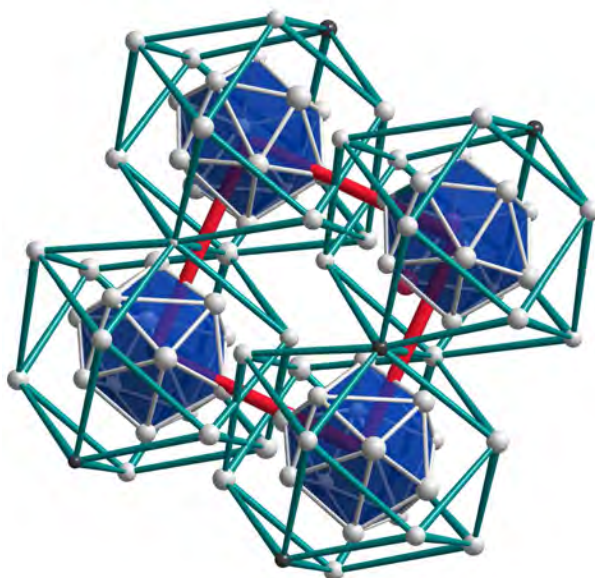


Abb. 114: Nahezu quadratische Anordnung der Clusterzentren M2, M5, M7 und M10. Abgebildet sind jeweils vier gleichartig orientierte kuboktaedrische Cluster. Man erkennt die Kantenverknüpfung (von oben nach unten) bzw. die gestaffelte Anordnung (von links nach rechts) der Kuboktaeder. Innerhalb des durch rote Linien hervorgehobenen Quadrats beträgt die mittlere Kantenlänge (755 ± 25) pm, der mittlere Winkel ist $(90 \pm 1)^\circ$.

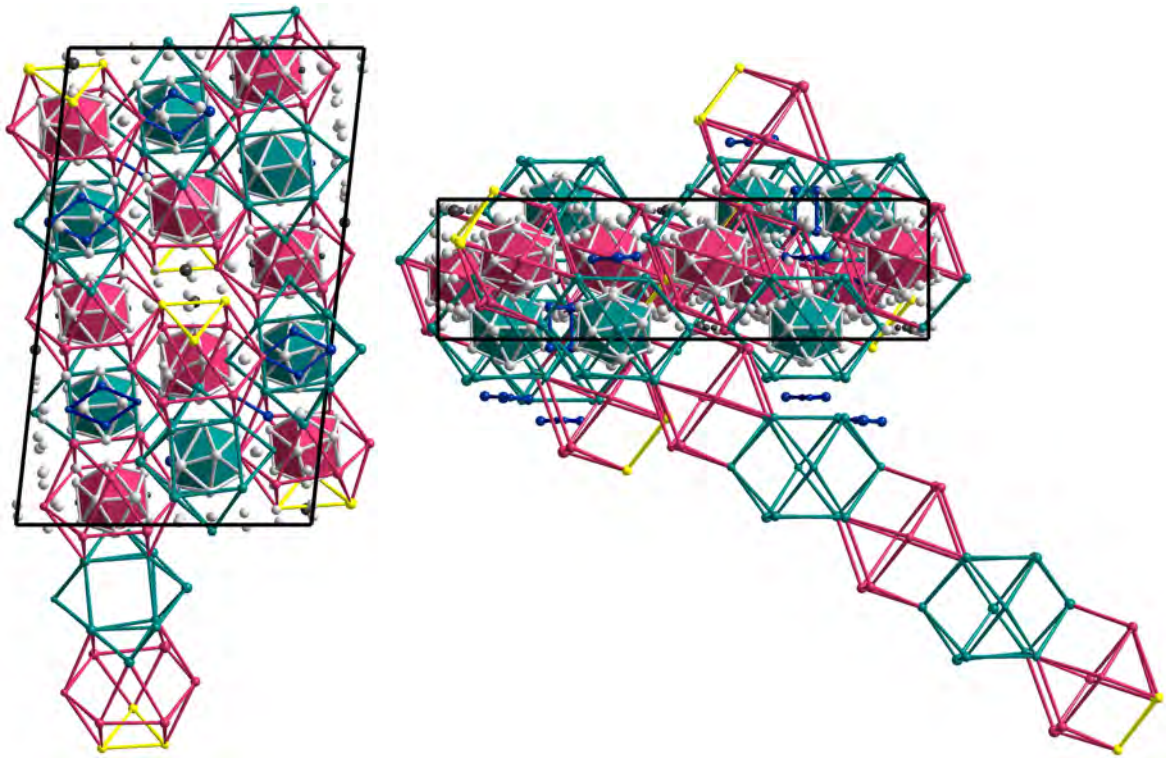


Abb. 115: Netzwerk aus Kuboktaedern und Antikuboktaedern in der Kristallstruktur des IrZn₉ (Blickrichtung entlang und senkrecht zu *b*).

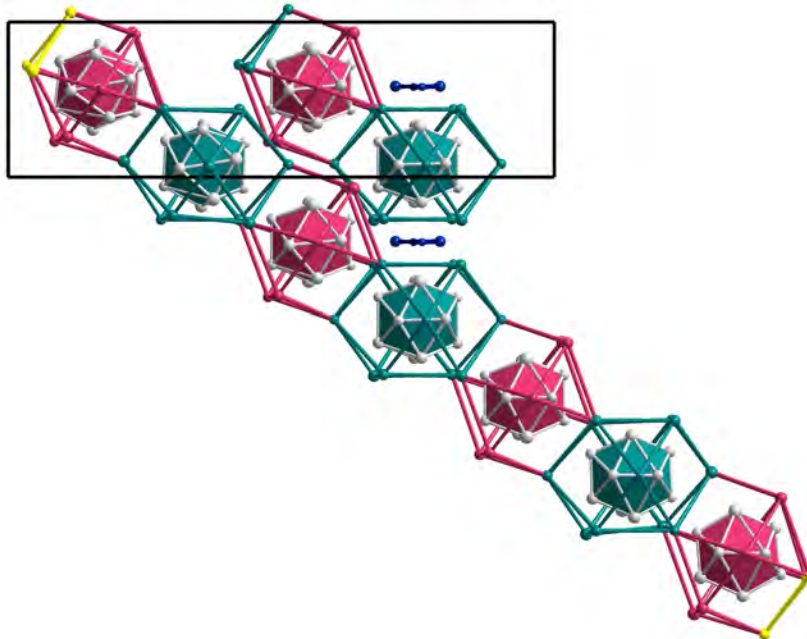


Abb. 116: Alternierende heptamere Baueinheit aus kondensierten Kuboktaedern und Antikuboktaedern in der Kristallstruktur des IrZn₉ (Blickrichtung senkrecht zu *b*).

Metrische Beziehungen zur γ -Messing Struktur Die Kristallstruktur von IrZn_9 ist eng mit der von $\gamma\text{-Ir}_4\text{Zn}_{22}$ verwandt und lässt sich, zumindest hinsichtlich ihrer Metrik, formal davon ableiten. Die Projektion der Kristallstruktur von IrZn_9 entlang $[010]$ entspricht der entsprechenden Projektion der Kristallstruktur von $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ entlang einer kubischen Achse in wesentlichen Punkten (Abb. 117): Beide Projektionen lassen horizontale und vertikale Atomreihen erkennen, wobei die Ausordnung der Iridiumatome in der Struktur von IrZn_9 in stufenförmig versetzte Reihen besonders augenfällig ist. Solche Reihen werden jeweils durch zwei Reihen getrennt, die ausschließlich von Zn-Atomen gebildet werden. Wie in der Struktur von $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ liegen die Atome der edelmetallhaltigen Reihen sehr gut auf einer gemeinsamen Linie, während die Atome der Zn-Reihen dazwischen von einer äquidistanten Anordnung von Linien abweichen.

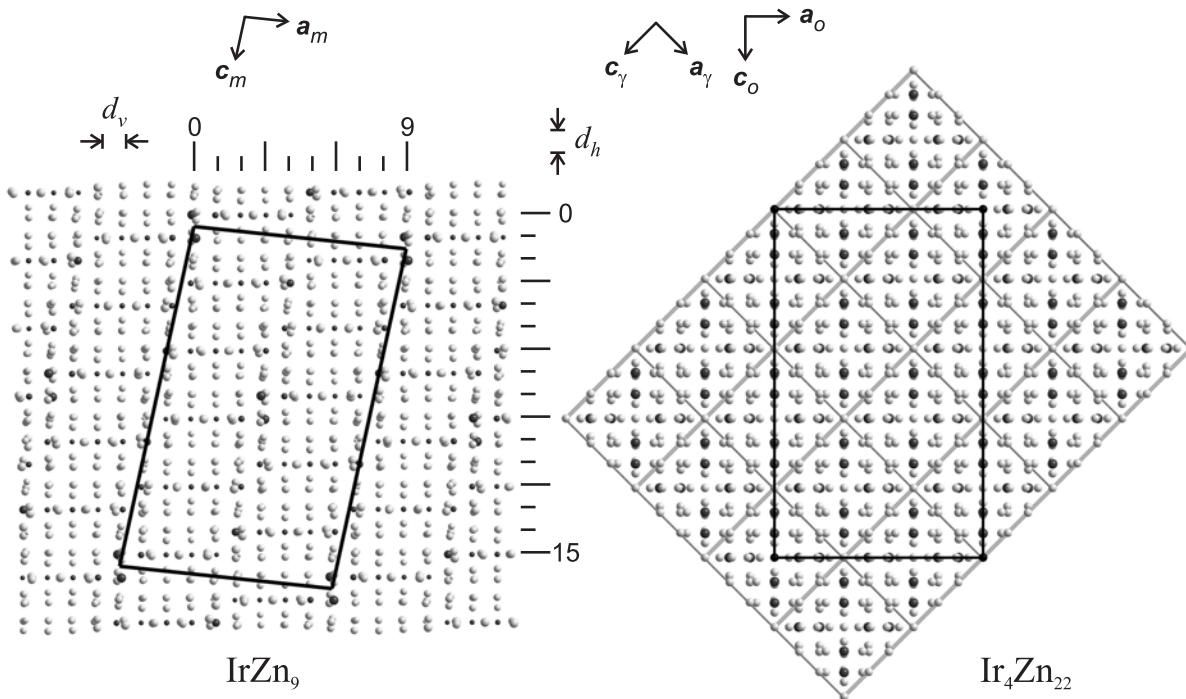


Abb. 117: Gegenüberstellung der Kristallstrukturen des IrZn_9 und $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ in Parallelprojektion entlang $[010]$. In beiden Projektionen beobachtet man, daß die Atome annähernd entlang zweier senkrecht zueinander orientierten Scharen paralleler Geraden angeordnet sind. In der Struktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ ist dies einfach eine Konsequenz aus der Überstrukturbeziehung zur kubisch innenzentrierten β -Messing Phase. Im Falle des IrZn_9 wird dadurch die grundsätzliche Ähnlichkeit der Struktur zu anderen messingartigen Phasen verdeutlicht (weitere Erläuterungen im Text).

Die direkte Gegenüberstellung zeigt aber auch Unterschiede. Während die Atomreihen in $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ symmetriebedingt jeweils mit einem Abstand $d = \frac{a_\gamma}{3\sqrt{2}} = \frac{a_\beta}{\sqrt{2}}$ äquidistant sind, sind die Abstände in der Projektion für das IrZn_9 unterschiedlich, wobei d_h den horizontalen und d_v den vertikalen Abstand bezeichnen soll. Man kann graphisch abschätzen, daß $d_v/d_h \approx 1,046$ ist. Eine Erklärung liefert möglicherweise der Umstand, daß in der Projektion des IrZn_9 keine vertikalen Atomreihen existieren, die durch Iridium besetzt wären (was im übrigen auch die zinkreichere Zusammensetzung widerspiegelt). Die horizontalen Ir-Atomreihen sind darüberhinaus horizontal und vertikal stufenförmig versetzt (Partialversetzung von Atomreihen unter Scherung der Elementarzelle; siehe die nachfolgende Konstruktion der experimentell bestimmten Metrik des IrZn_9).

Ausgehend von der experimentell ermittelten Elementarzelle des IrZn_9 wird die Zahl der horizontalen und vertikalen Intervalle zwischen den Atomreihen bestimmt, nach denen Translationsperi-

odizität gegeben ist: man zählt 9 horizontale Intervalle der Breite d_h und 15 vertikale der Breite d_v (Abb. 117 links).

Eine entsprechend bemessene orthorhombische Zelle wird nun so über ein aus Zellen des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ gebildetes Muster gelegt, daß ihr Ursprung mit einem entsprechenden Punkt einer $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ Zelle koinzidiert (Abb. 117 rechts). Die so erhaltene Überstrukturzelle umfaßt 7,5 Zellen vom γ -Messing Typ. Zählt man 52 Atomen für jede Elementarzelle vom γ -Messing Typ, dann erhält man mit $7,5 \times 52 = 390$ Atomen/Zelle bereits eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Elementarzelleninhalt des IrZn_9 (mP 394, d. h. nur vier Atome Differenz!).⁷⁴

Die Gitterpunkte der konstruierten orthorhombischen Zelle sind dann:

$$(0, y, 0)_\gamma, \left(\frac{3}{2}, y, -\frac{3}{2}\right)_\gamma, \left(\frac{5}{2}, y, \frac{5}{2}\right)_\gamma, (4, y, 1)_\gamma \quad (14.3.5)$$

bezüglich des γ -Messing Achsensystems, oder

$$(0, y, 0)_\beta, \left(-\frac{9}{2}, y, -\frac{9}{2}\right)_\beta, \left(\frac{15}{2}, y, \frac{15}{2}\right)_\beta, (12, y, 3)_\beta \quad (14.3.6)$$

bezüglich des Koordinatensystem des β -Messings ($y = 0, 1, a_\gamma = 3 a_\beta$; vgl. Abb. 117 rechts). Für die Gitterparameter der orthorhombischen Zelle ergibt sich dann mit $a_\gamma = 910,75$ pm (in Klammern jeweils die Gitterparameter des IrZn_9 aus IPDS-Daten):

$$\begin{aligned} a_o &= \frac{9}{2}\sqrt{2} a_\beta = 1931,99 \text{ pm} && (1978,34 \text{ pm}) \\ b_o &= 3 a_\beta = 910,75 \text{ pm} && (911,68 \text{ pm}) \\ c_o &= \frac{15}{2}\sqrt{2} a_\beta = 3219,99 \text{ pm} && (3223,38 \text{ pm}) \\ \beta_o &= \beta_\beta = 90^\circ && (96,327^\circ) \end{aligned} \quad (14.3.7)$$

Bezüglich der Lage der tatsächlichen Elementarzelle des IrZn_9 erkennt man in Abb. 117 eine Scherung der Elementarzelle um $-3 d_v$ in Richtung a_o und eine dazu senkrechte Scherung um d_h in Richtung c_o (Abb. 118).⁷⁵

Damit erhält man formal die neuen Gitterpunkte ($y = 0, 1$):

$$(0, y, 0)_\gamma, \left(\frac{5}{3}, y, -\frac{4}{3}\right)_\gamma, \left(\frac{6}{3}, y, \frac{9}{3}\right)_\gamma, \left(\frac{11}{3}, y, \frac{5}{3}\right)_\gamma \quad (14.3.8)$$

$$(0, y, 0)_\beta, (5, y, -4)_\beta, (6, y, 9)_\beta, (11, y, 5)_\beta \quad (14.3.9)$$

⁷⁴Die räumliche Ausdehnung (Translationsperiodizität) der gegenübergestellten Strukturen des IrZn_9 und $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ ist entlang der Projektionsrichtung annähernd gleich, insofern der b -Gitterparameter des IrZn_9 nahezu dem kubischen Gitterparameter des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ entspricht: $b_m \approx a_\gamma$.

⁷⁵Die hier beschriebene formale Scherung der Elementarzelle ist prinzipiell mit der bei martensitischen Umwandlungen beobachten Scherung von kubisch innen-zentrierten Kristallen im Einklang, insofern als sich Scherebene und -richtung entsprechen: $(110)_\beta \langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta$ (siehe [468]). Im Fall des IrZn_9 werden *zwei* formale Scherungen in senkrecht zueinander orientierten $\{110\}$ -Ebenen benötigt. Wollte man ein praktikables mechanistisches Bild der Scherung entwickeln (d. h. einschließlich der Atome und nicht nur auf die Metrik bezogen), müsste man die blockartige Verschiebung von Strukturfragmenten mit berücksichtigen (einzelne Blöcke der IrZn_9 -Struktur besitzen immer noch große Ähnlichkeit mit einer unverzerrten γ -Messing Struktur).

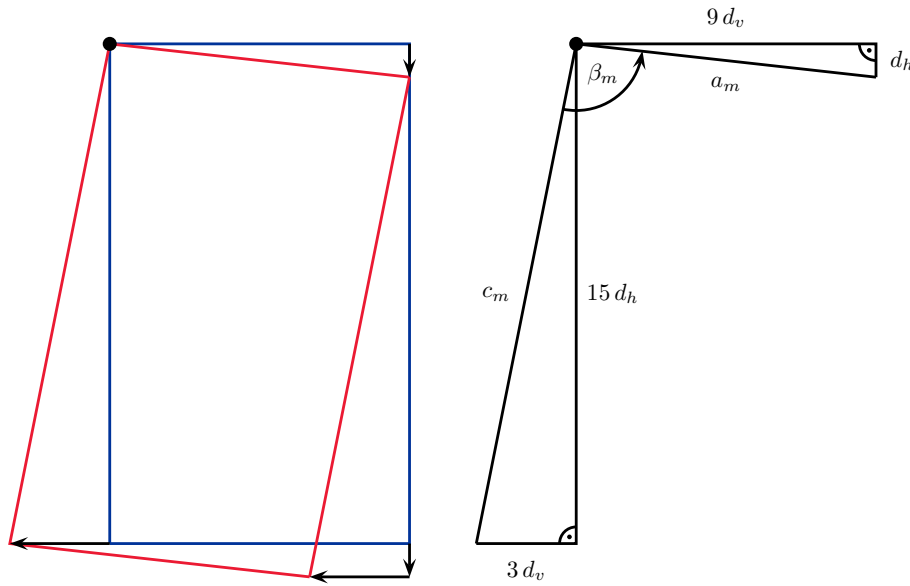


Abb. 118: Schemazeichnung der formalen Scherung von einer γ -messingartigen, orthorhombischen Elementarzelle zur monoklinen Zelle des IrZn_9 .

und die angepassten Gitterparameter einer intermediären monoklinen Zelle (die Vorfaktoren berechnen sich jeweils nach dem Satz des Pythagoras, vgl. Abb. 118; b_m wie in Gl. 14.3.7):

$$\begin{aligned}
 a_i &= \sqrt{41} a_\beta = 1943,86 \text{ pm} && (1978,34 \text{ pm}) \\
 c_i &= \sqrt{117} a_\beta = 3283,72 \text{ pm} && (3223,38 \text{ pm}) \\
 \beta_i &= 94,970^\circ && (96,327^\circ)
 \end{aligned}
 \tag{14.3.10}$$

Die noch vorhandenen Abweichungen zur experimentellen Zelle ergeben sich aus der Annahme eines betragsgleichen horizontalen und vertikalen Abstandes zwischen den Atomreihen: $d_v = d_h = d$. Wie aus Abb. 117 ersichtlich, ist dies aber nicht der Fall. Deshalb definiert man zwei Skalierungsfaktoren σ_1 und σ_2 :

$$\begin{aligned}
 d_v &= \sigma_v d \\
 d_h &= \sigma_h d
 \end{aligned}$$

Als Referenz dient der entsprechende Abstand d in der Struktur von $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (d. h. der Abstand zweier Ir-Atomreihen, wobei es im Falle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ aufgrund der kubischen Symmetrie keine Unterscheidung in horizontale und vertikale Atomreihen notwendig ist. Die orthogonale und symmetrieäquivalente Anordnung der Ir-Atomreihen in der Struktur des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ garantiert allerdings, daß die unterschiedliche Zusammensetzung des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ und IrZn_9 für die Festlegung eines Referenzabstandes keine Bedeutung besitzt):

$$d = \frac{\sqrt{2}}{2} a_\beta = \frac{\sqrt{2}}{6} a_\gamma \approx 214,67 \text{ pm} \quad \text{mit} \quad a_\gamma = 910,75 \text{ pm}
 \tag{14.3.11}$$

Experimentell findet man Abstände $d_v \approx 216,56 \text{ pm}$, $d_h \approx 209,07 \text{ pm}$, und damit $\sigma_v \approx 1,009$, $\sigma_h \approx 0,974$ und $d_v/d_h \approx 1,036$.⁷⁶ Da $d_v > d$ und $d_h < d$ verringert sich der Betrag von c_m bei

⁷⁶Die genannten Abstände ergeben sich als Mittelwerte aus mehrfachen Abstandsbestimmungen auf Grundlage der verfeinerten Kristallstruktur.

Vergrößerung des Betrags von a_m und gleichzeitiger Vergrößerung von β . Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Skalierungsfaktoren ergibt sich als vektorielle Schreibweise der Gitterparameter

$$\mathbf{a}_m = \begin{pmatrix} 9 d_v \\ d_h \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{c}_m = \begin{pmatrix} -3 d_v \\ 15 d_h \end{pmatrix}, \quad (14.3.12)$$

und damit die folgenden vektoriellen Bestimmungsgleichungen für die monoklinen Gitterparameter

$$\begin{aligned} a_m &= |\mathbf{a}_m| = \sqrt{(9 d_v)^2 + (d_h)^2} \\ c_m &= |\mathbf{c}_m| = \sqrt{(-3 d_v)^2 + (15 d_h)^2} \\ \beta_m &= \cos^{-1} \left(\frac{\mathbf{a}_m \cdot \mathbf{c}_m}{|\mathbf{a}_m| |\mathbf{c}_m|} \right) \end{aligned} \quad (14.3.13)$$

Nach Einsetzen der experimentell ermittelten Werte für d_v und d_h berechnen sich daraus die Gitterparameter zu (b_m wie in Gl. 14.3.7):

$$\begin{aligned} a_m &= 1960,22 \text{ pm} & (1978,34 \text{ pm}) \\ c_m &= 3202,64 \text{ pm} & (3223,38 \text{ pm}) \\ \beta_m &= 95,582^\circ & (96,327^\circ) \end{aligned} \quad (14.3.14)$$

Die Abweichung zu den experimentell bestimmten Gitterparametern (IPDS-Daten) ist jeweils kleiner als ein Prozent.

Alternativ kann eine direkte Anpassung der Abstände d_v und d_h an die verfeinerten Referenzgitterparameter des IrZn_9 erfolgen. Hierzu wird das in Gl. (14.3.13) beschriebene nichtlineare Gleichungssystem, mit den verfeinerten Gitterparametern als vorgegebenen Randbedingungen und den Größen d_v und d_h als Variablen, numerisch gelöst. Man erhält: $d_v = 218,570 \text{ pm}$, $d_h = 210,399$, $\sigma_v = 1,018$, $\sigma_h = 0,980$, sowie $d_v/d_h = 1,039$. Dies stimmt sehr gut mit dem experimentell gefundenen Verhältnis von $d_v/d_h \approx 1,036$, sowie dem graphisch abgeschätzten Verhältnis $d_v/d_h \approx 1,0457$ überein. Trivialerweise ergibt sich so auch die bestmögliche Anpassung des Modells an die verfeinerten Gitterparameter:

$$\begin{aligned} a_m &= 1978,35 \text{ pm} & (1978,34 \text{ pm}) \\ c_m &= 3223,38 \text{ pm} & (3223,38 \text{ pm}) \\ \beta_m &= 95,632^\circ & (96,327^\circ) \end{aligned} \quad (14.3.15)$$

Zur Möglichkeit von Gruppe-Untergruppe Beziehungen Die metrischen Verhältnisse zeigen zwar eine Beziehung der Kristallstruktur des IrZn_9 zu denen des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ bzw. $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ auf, und strukturelle Motive typisch für γ -messingartige Phasen lassen sich auch in der Struktur des IrZn_9 identifizieren, dennoch ist es *nicht* möglich, eine strukturelle Verwandtschaft auf der Grundlage einer Gruppe-Untergruppe Beziehung zu etablieren. Dies ist insofern verständlich, weil der vermutete Transformationsmechanismus von der Hochtemperaturphase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ in die Tieftemperaturmodifikation IrZn_9 (vor allem auch aufgrund der thermoanalytisch beobachteten starken kinetischen Hemmung der Umwandlung) als *rekonstruktiv* aufzufassen ist, indem die Transformation Ähnlichkeiten zu einer, in senkrechten Richtungen auftretenden, zweifachen Partialversetzung besitzt, was die kollektive Reorientierung großer Strukturbereiche unter Aufbrechen und Neuknüpfung chemischer Bindungen erfordert (eine synchron erfolgende doppelte Scherung wäre auch mit einem displaziven Transformationsmechanismus verträglich).

Strukturbeziehungen zur ω -Phase Die tiefere Bedeutung der Suche nach metrisch-symmetrischen Beziehungen des IrZn_9 zur Struktur des γ -Messings liegt darin begründet, die Strukturbeschreibung des IrZn_9 an die in dieser Arbeit geschilderten, literaturbekannten oder neu etablierten, Strukturbeschreibungen messingartiger Phasen anzubinden. Der in Abb. 117 postulierte Zusammenhang, so ungenau er faktisch sein mag, liefert erste Hinweise, wie sich IrZn_9 als Überstruktur- bzw. Defektvariante der ω -Phase beschreiben lassen sollte (Abb. 119).

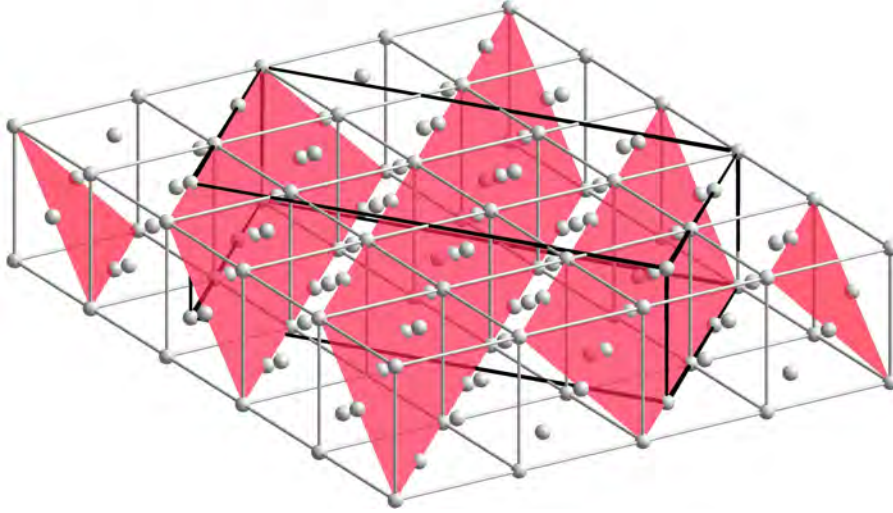


Abb. 119: Orientierung der kubischen $(111)_\gamma$ -Netzebenenschar relativ zu der in Abb. 117 gezeigten, IrZn_9 -artigen Elementarzelle (hier abgeleitet von der kubisch flächenzentrierten Elementarzelle des $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, deren Struktur eine Überstrukturvariante des γ -Messings mit $(2a_\gamma \times 2a_\gamma \times 2a_\gamma)$ -fach vergrößerter Elementarzelle darstellt). Die Kenntnis der Lage der $(111)_\gamma$ -äquivalenten Netzebenen in der Struktur des IrZn_9 erlaubt das Auffinden charakteristischer Struktur motive der ω -Phase (siehe z. B. Abb. 120).

Die in Abb. 119 gezeigte Lage der $(111)_\gamma$ -äquivalenten Netzebenenschar beschreibt tatsächlich die Lage ω -artiger Schichten in der Struktur des IrZn_9 , wobei entsprechend der Abweichung des monoklinen Winkels von 90° eine Verkippung festzustellen ist (Abb. 120).

Das Auffinden des ω -Strukturmotivs erfordert die ungefähre Kenntnis der Lage der $(111)_\gamma$ -äquivalenten Netzebenen in der Struktur des IrZn_9 . Die im folgenden angegebenen Flächen wurden empirisch gefunden, die angegebenen kristallographischen Richtungen nach dem Zusammenhang Gl. (14.3.16) berechnet: eine Netzebene (hkl) liegt danach senkrecht zu einer Gittergeraden $[uvw]$ wenn das Gleichungssystem

$$\frac{a}{h}(au + bv \cos \gamma + cw \cos \beta) = \frac{b}{k}(au \cos \gamma + bv + cw \cos \alpha) = \frac{c}{l}(au \cos \beta + bv \cos \alpha + cw) \quad (14.3.16)$$

erfüllt wird ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ sind die entsprechenden Gitterparameter). Für IrZn_9 gilt:

$$(5 \ 22 \ 76) \perp [1 \ 10,092 \ 2,856] \cong \parallel \mathbf{c}_\omega \quad (14.3.17)$$

$$(\bar{3} \ 17 \ \bar{4}1) \perp [1 \ -13,697 \ 2,710] \cong \perp \mathbf{c}_\omega, \quad (14.3.18)$$

wobei \mathbf{c}_ω der kristallographischen \mathbf{c} -Achse der ω -Phase entspricht.

Eine Projektion entlang der Schichtnormalen eines Netzes zeigt Abb. 121. Der Abbildung kann man entnehmen, daß die honigwabenartigen Bänder allein durch Zn-Atome gebildet werden,

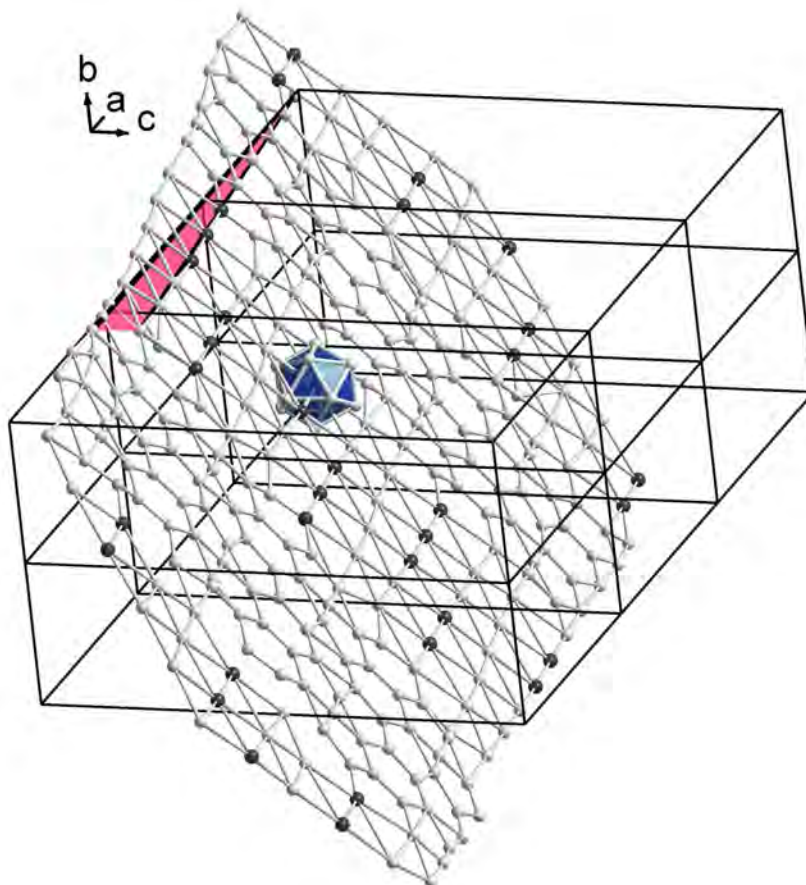


Abb. 120: Struktur motive der ω -Phase in der Kristallstruktur des IrZn_9 . Abgebildet ist eine einzelne Schicht, die alternierend aus bandartigen Fragmenten primärer Honigwaben- und sekundärer Dreiecks-Netze. Die Honigwaben netze enthalten die typischen am Beispiel des IrZn_3 ausführlicher diskutierten „Sanduhr motive“ (vgl. Abb. 193 in Abschnitt 19). Der Schnittwinkel der Schichten mit der c -Achse ist rot hervorgehoben. Ein einzelner Ikosaeder ist blau gezeichnet. Die Schichtnormale entspricht hierbei annähernd einer Ikosaederdiagonalen, d. h. $\approx [1\ 6\ 3] \perp (5\ 22\ 76)$. Projektionen entlang der Schichtnormalen zeigen Abb. 121 und Abb. 123.

während sich die Ir-Atome der Minoritätskomponente innerhalb der Dreiecksbänder ausordnen.⁷⁷ Die honigwabenartigen Bänder enthalten das typische Sanduhrmotiv als formale Defektstellen (rot unterlegte Gruppierung aus Drei-, Fünf- und Sechsecken, links). Einen besonderen Hinweis verdient der Umstand, daß der Defektbildungsmechanismus dem der Sanduhr motive innerhalb der primären Netzen des $\text{IrZn}_{8+\delta}$ entspricht (gestrichelte Linien, links oben; vgl. Abb. 88 in Abschnitt 14.1, sowie Abb. 193 in Kapitel 19). Bemerkenswert ist außerdem, daß die relative Anordnung gleichartig orientierter Defektstellen der im IrZn_3 entspricht, sich also formal in die honigwabenartigen Bänder eine pseudo-hexagonale Elementarzelle mit $(\sqrt{7} a_\omega \times \sqrt{7} a_\omega)$ -Metrik einbeschreiben läßt (rot unterlegt, links unten). Tab. 54 enthält hierzu die numerischen Daten, welche zeigen, wie gut dieser Zusammenhang auch quantitativ erfüllt wird. Innerhalb der eingezeichneten Elementarzelle zählt man jedoch nur 12 statt 14 Zn-Atome für ein defektfreies Honigwabennetz (und statt 13 Zn-Atome im IrZn_3), so daß im Mittel zwei Defektstellen pro

⁷⁷Strenggenommen ist eine solche Unterscheidung im konkreten Fall schwierig vorzunehmen, da beide Netze ineinander übergehen. Trotzdem scheint diese Argumentation gerechtfertigt, finden sich Ir-Atome, die den honiwabenartigen Bändern zugerechnet werden könnten, nur im Übergangsbereich der Bänder.

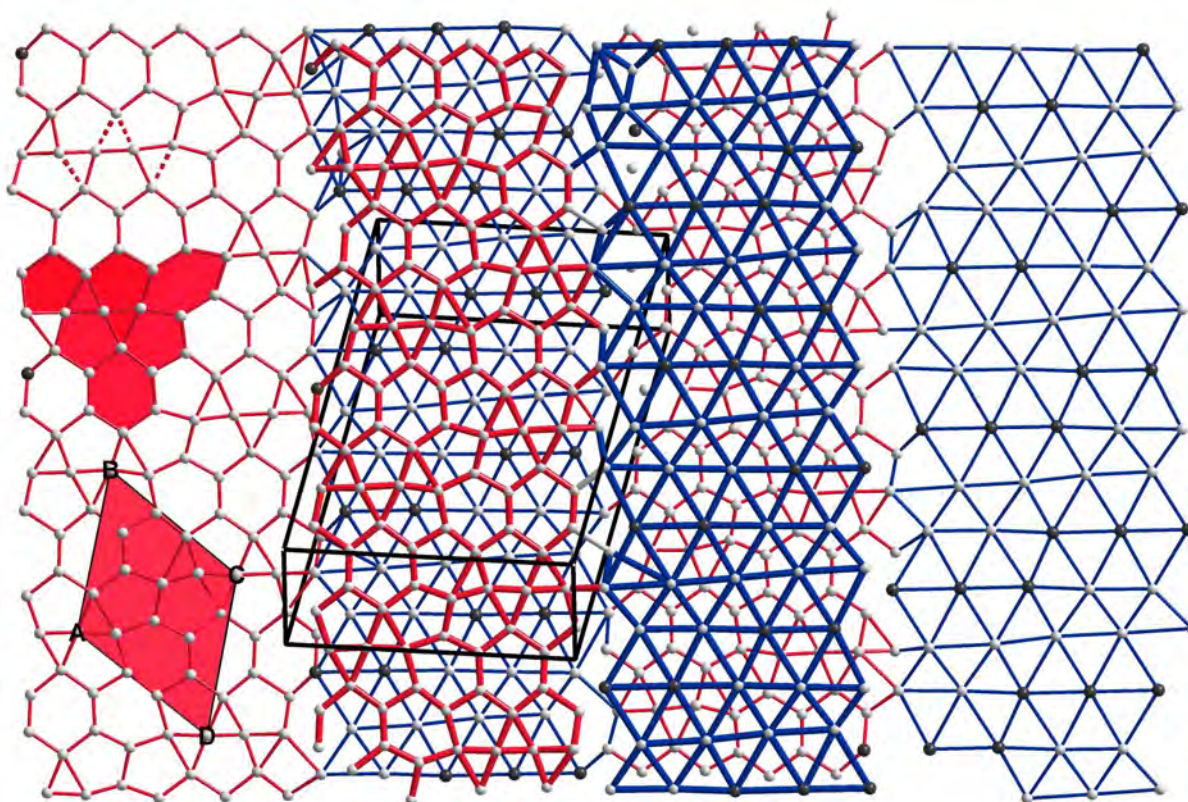


Abb. 121: Senkrecht zu (5 22 76) orientierte Schichten in der Kristallstruktur des IrZn₉, die eine Variation des ω -Strukturmotivs zeigen. Abgebildet sind zwei übereinanderliegende Schichten in der Mitte sowie jeweils nur eine Schicht zum Rand hin. Unterschiedlichen Höhen entlang der Projektionsrichtung entsprechen dabei unterschiedlichen Stärken der Verbindungslinien. Honigwabenartige Bänder sind rot, Dreiecksbänder blau hervorgehoben. Erläuterungen zu den außerdem hervorgehobenen Teilen des honigwabenartigen Bandes links außen finden sich im Text.

Elementarmasche angenommen werden, und man formal eine Formel

$$\text{IrZn}_9 \cong (\text{Ir}_{1,9}\text{Zn}_{5,1})(\text{Zn}_{12}\square_2) \quad (14.3.19)$$

ableiten kann. Erstaunlicherweise entspricht dies gerade, bezogen auf den Anteil der sekundären, Ir-haltigen Netze, der „inversen“ Formel

$$\text{IrZn}_3 \cong (\text{Ir}_5\text{Zn}_2)(\text{Zn}_{13}\square) \quad (14.3.20)$$

des IrZn₃. Die gleiche Metrik der primären Netze resultiert also für rein rechnerisch inverse Ir/Zn-Verteilungen in den sekundären Netzen.⁷⁸

Eine Seitenansicht der ω -artigen Schicht zeigt Abb. 122. Man erkennt, daß eine Translationsperiodizität einer einzelnen Schicht nach spätestens 20 Elementarzellen auftritt, wobei sich die Bänder aus honigwabenartigen und Dreiecks-Netzen nach jeder Elementarzelle abwechseln.

⁷⁸Das alles kann, wie immer, bloßer Zufall sein. Allerdings erscheint es eine interessante Arbeitshypothese (im Kontext zum Färbeproblem und dem *Hume-Rothery*-Konzept) zu sein, anzunehmen, daß ähnliche Kristallstrukturen paarweise im Zustandsdiagramm auftreten, und zwar immer dann, wenn die Anzahl der Ir- und Zn-Atome in den sekundären Netzen vertauscht ist (in vielen Fällen ist es physikalisch gleichgültig, ob man „Teilchen“ oder „Löcher“ zählt bzw. hier Ir- oder Zn-Atome).

Tab. 54: Metrische Daten der in Abb. 121 hervorgehobenen pseudo-hexagonalen Elementarzelle definiert durch die Punkte ABCD.

$\overline{P_x P_y}$	d/pm	$\sphericalangle(P_x P_y P_z)$	$\phi/^\circ$	$\sphericalangle(P_x P_y P_z)$	$\phi/^\circ$
AB	1147,8(5)	ABC	61,06	DAC	59,06
BC	1129,7(22)	BCA	60,24	CAB	58,70
CD	1130,5(4)	ACD	59,55	BCD	119,80
DA	1136,3(22)	CDA	61,38	DAB	117,76
AC	1157,0(23)				

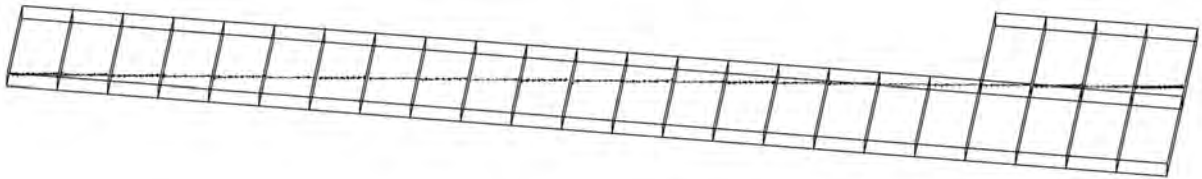


Abb. 122: Windschiefe Lage der ω -artigen Bänder in der Struktur des IrZn_9 .

Die Orientierung der ω -artigen Bänder in der Elementarzelle des IrZn_9 gestattet eine Beschreibung aller Atome durch eine Projektion auf eine Ebene parallel zu $(5\ 22\ 76)$. Abb. 123 fasst auf diese Weise alle 394 Atome des IrZn_9 in einer zweidimensionalen Darstellung zusammen, ohne daß sich Teile der Struktur überlappen.

Strukturelle Beziehungen zu pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen Abb. 124 zeigt eine weitere alternative Strukturbeschreibung der Kristallstruktur des IrZn_9 , welche die monokline Phase auf subtile Weise an die pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen mit orthorhombischer Symmetrie anbindet.

Statt durchgängig verlaufender Kolumnen beobachtet man auf komplizierte Weise verknüpfte Fragmente davon. Dennoch bleiben bestimmte Strukturprinzipien pentagonal-antiprismatischer Kolumnarstrukturen bewahrt, so z. B. daß die Ir-Atome sich in der *chimney*-Teilstruktur der Säulen ausordnen.

Weiterhin verdient der Umstand Beachtung, daß die Achsen der einzelnen Säulenfragmente alle entsprechend der strukturellen Verwandtschaft zur γ -Messing Phase ausgerichtet sind (d. h. in Richtung einer kubischen Flächendiagonale bzw. senkrecht zu einer $\{1\ 1\ 0\}$ -Fläche). Dies belegt außerdem die prinzipielle Richtigkeit der postulierten Orientierungsbeziehungen des IrZn_9 zur γ -Messing Phase, auf deren Grundlage die Ableitung der metrischen Beziehungen beider Phasen entsprechend der Abb. 117 erfolgte.

Schließlich erlaubt die in Abb. 124 gezeigte Strukturbeschreibung die Anbindung der Kristallstruktur des IrZn_9 an die Struktur einer ähnlichen Phase im Rh–Zn-System, die zwar etwa bei der entsprechenden Zusammensetzung, aber bemerkenswerterweise *nicht* iso- oder auch nur homöotyp kristallisiert (Abb. 125): $\text{Rh}_{15+\delta}\text{Zn}_{142-\delta}$ ($\chi_{\text{Rh}} = 10,5(4)\% \Rightarrow \approx \text{RhZn}_9$), $C\ 2$ (Nr. 5), $a = 2569,3(2)\text{ pm}$, $b = 912,90(8)\text{ pm}$, $c = 1973,6(2)\text{ pm}$, $\beta = 94,391(5)^\circ$, $mC\ 314$ (**ca116**; Céline Allio, persönliche Mitteilung). Dennoch ist die strukturelle Verwandtschaft aus dem direkten Vergleich von Abb. 124 und Abb. 125 offen ersichtlich.

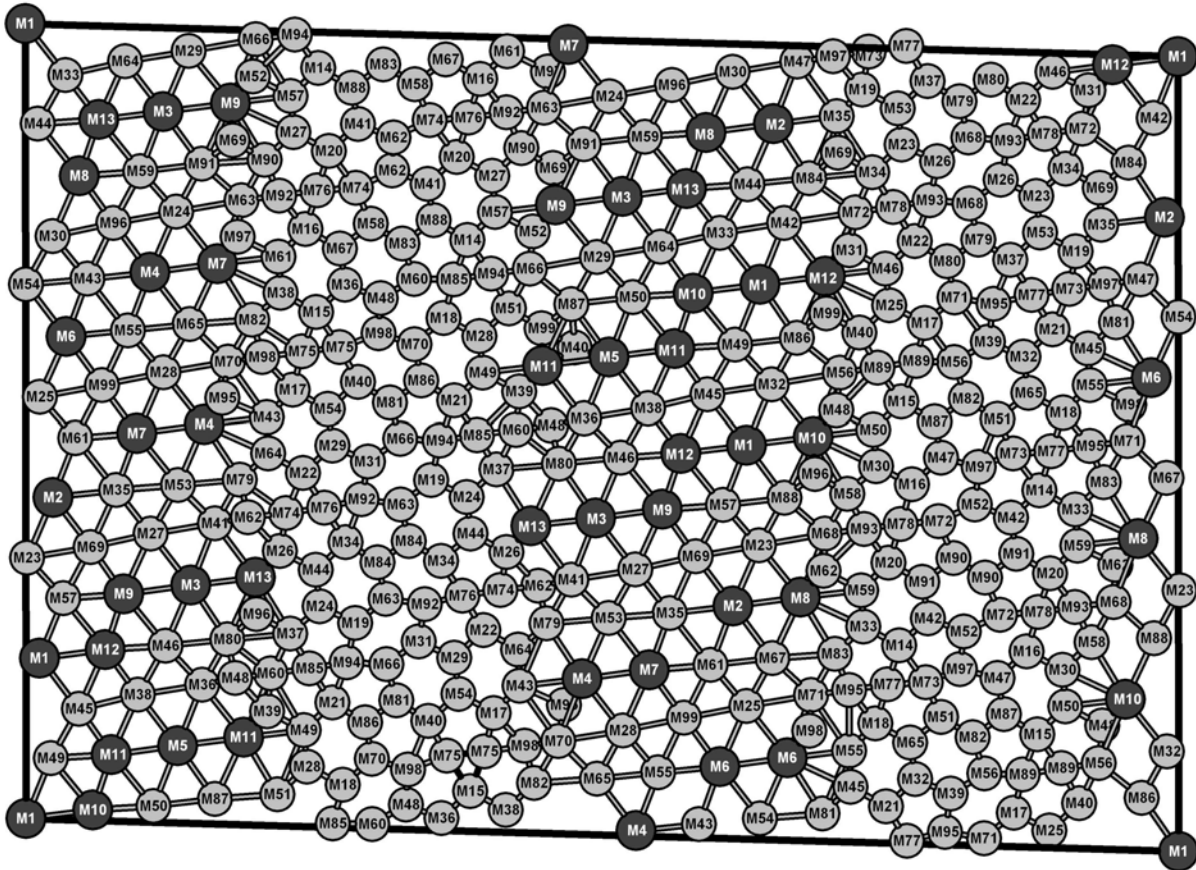


Abb. 123: Projektion aller Atomlagen des IrZn_9 in eine quasi-zweidimensionale, pseudo-orthogonale Elementarzelle. Die alternierende Anordnung honigwabenartiger Bänder und solcher aus Dreiecken läßt IrZn_9 als eine Variante des IrZn_3 erscheinen, in der die Besetzung der sekundären Netze invertiert, die Defektanzahl der primären Netze um Eines pro pseudo-hexagonaler Elementarzelle erhöht und ein zusätzlicher struktureller Defekt in Form einer Antiphasendomäne eingeführt wird (senkrecht zu den Schichten aus primären und sekundären Netzen verlaufend, und mit einem Verschiebungsvektor in der Größe eines Schichtabstandes; demgegenüber erfolgt die Antiphasendomänenbildung im Falle des IrZn_3 in der Schichtebene). Dabei bleibt speziell die Ursache der Antiphasendomänenbildung aber unklar.

Kristallographische Orientierungsbeziehungen Abschließend soll noch ein Experiment erläutert werden, das bisher nur zum Teil erfolgreich ausgeführt werden konnte, das aber dazu geeignet wäre, die vorgehend geschilderten metrischen Beziehungen genauer zu erfassen, und experimentell darüber zu entscheiden, welcher Art sie tatsächlich sind. Ein solches Experiment besteht in der Aufklärung der kristallographischen Orientierungsbeziehung, in der die jeweiligen Kristallgitter der Tief- und Hochtemperaturphase zueinander stehen (zur Theorie kristallographischer Orientierungsbeziehungen siehe z. B. [469]).

Dazu bedient man sich des Umstandes, daß gut ausgebildete, idiomorphe Kristalle der Hochtemperaturphase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ in einfacher Weise und ausreichender Größe erhalten werden können. Die äußere Form der Kristalle entspricht dabei der eines eckengekappten Tetraeders, dessen Seitenflächen sich einfach, als zu den Kristallformen $\{111\}$ oder $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ gehörig, indizieren lassen.

Ein ausgesuchter Kristall kann daher optisch auf einem Einkristalldiffraktometer justiert und röntgenographisch untersucht werden, wobei man die Orientierungsmatrix der kubischen Elementarzelle bestimmt. Anschließend wird der so untersuchte Kristall von der Trägerkapillare ab-

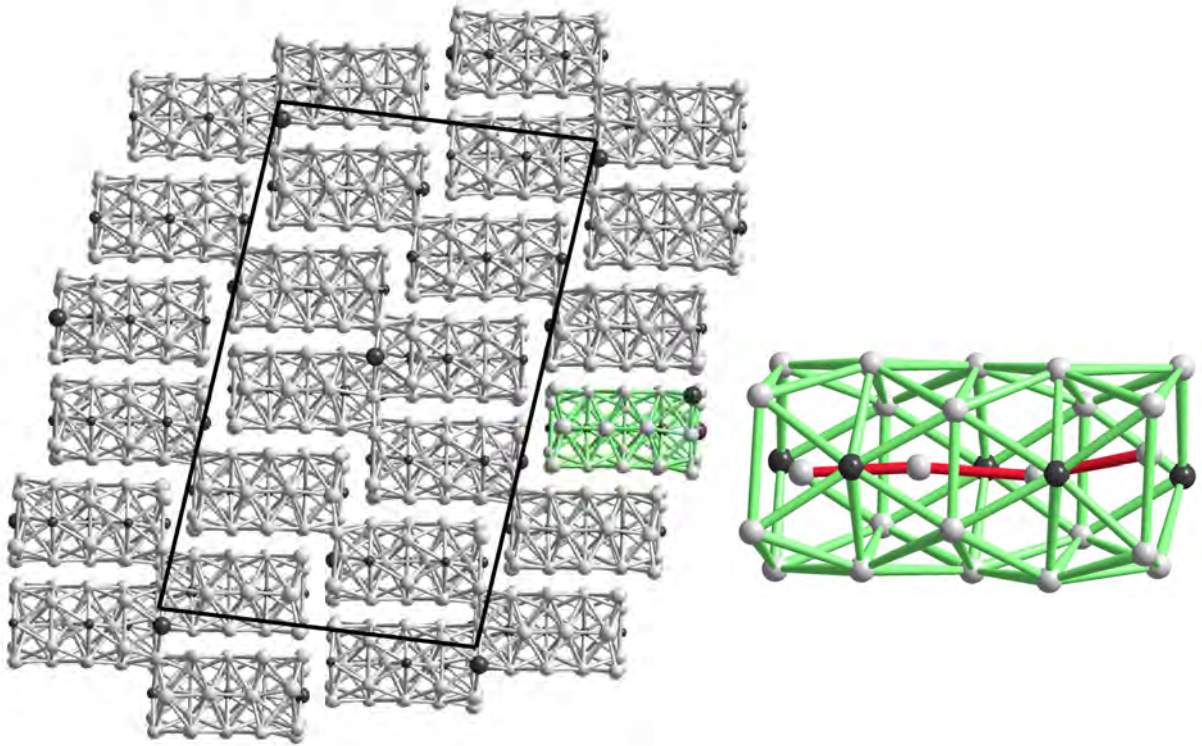


Abb. 124: Fragmente pentagonal-antiprismatischer Kolonnen in der Kristallstruktur des IrZn_9 . Abgebildet sind das Verknüpfungsmuster der Kolonnen in der entlang \mathbf{b} projizierten Elementarzelle, sowie eine einzelne Kolonne in einer leicht zum Betrachter gekippten Seitenansicht.

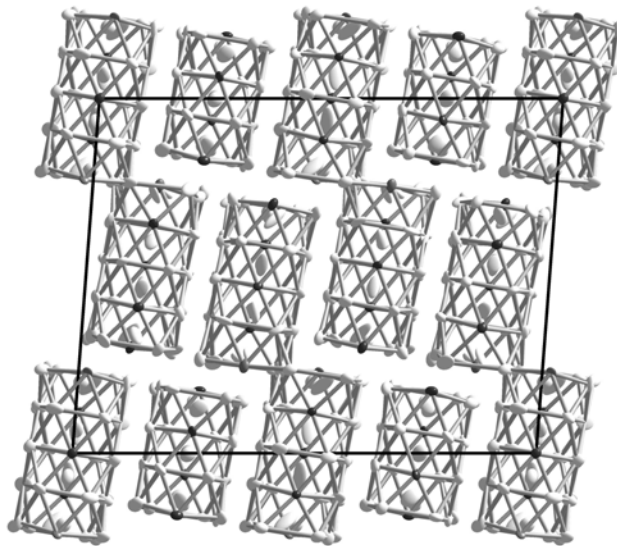


Abb. 125: Fragmente pentagonal-antiprismatischer Kolonnen in der Kristallstruktur des RhZn_9 . Abgebildet sind das Verknüpfungsmuster der Kolonnen in der entlang \mathbf{b} projizierten Elementarzelle.

genommen, durch ein Bad jeweils in Aceton und Petrolether von anhaftendem Schliffett befreit und einzeln in eine einseitig verschlossene Quarzglas Kapillare eingebracht. Diese wird ihrerseits in eine Quarzglasampulle unter reduzierter Schutzgasatmosphäre gasdicht eingeschlossen. Auf diese Weise kann der ausgesuchte Kristall hinreichend lange bei einer Temperatur belassen werden, die unterhalb der Umwandlungstemperatur in die Hochtemperaturphase liegt (vgl. Abb. 64, Schritt

I → II), wodurch sich eine vollständige Umwandlung in die Tieftemperaturmodifikation IrZn₉ vollziehen kann.

Wesentlich hierbei ist, daß die gewählte Temperatur und Temperzeit – in der Praxis 600 °C für mehrere Stunden – nicht ausreicht, um die Kristallgestalt nennenswert zu verändern, so daß die Umwandlung unter Formerhalt des Kristalls geschieht! Dies ist die entscheidende Voraussetzung, um die gewünschte Orientierungsbeziehung experimentell bestimmen zu können. Der Erhalt der äußeren Kristallform von Kristallen der Hochtemperaturmodifikation bei vollständiger Umwandlung der Kristallstruktur in jene der Tieftemperaturphase konnte mehrfach experimentell bestätigt werden.

Ist man auf diese Weise verfahren, besteht der zweite Teil des Experimentes darin, eine möglichst perfekte Wiederholung des ersten Teils vorzunehmen, indem der wärmebehandelte und zurückgewonnene Kristall möglichst exakt in derselben Orientierung wie zuvor auf der Trägerkapillare befestigt wird, wobei man sich den Erhalt der äußeren Kristallform zu Nutze macht, und erneut, diesmal aber für die Tieftemperaturmodifikation, die Elementarzelle und die dazugehörige Orientierungsmatrix bestimmt wird. Im Idealfall lässt sich nun, über die Verbindung beider Orientierungsmatrizen zum Achsensystem des Diffraktometers, eine dritte Matrix ableiten, die genau die gesuchte Orientierungsbeziehung beider Gitter beschreibt, d. h. den geometrischen Weg, wie sich eines der Gitter als Teil des anderen ergibt.

In der praktischen Umsetzung konnte der zweite Teil des Experimentes nicht erfolgreich abgeschlossen werden, da die Umwandlung in die Tieftemperaturmodifikation zwar unter Formerhalt aber auch unter Mehrlingsbildung erfolgte, so daß die ohnehin anspruchsvolle Bestimmung der Elementarzelle des IrZn₉ zum Scheitern verurteilt war. Dieses Problem kann nur dann umgangen werden, wenn man das Experiment in der umgekehrten Richtung durchführt, d. h. ausgehend von der Tieftemperaturphase IrZn₉ in die Hochtemperaturphase Ir_{7+7δ}Zn_{97-11δ}. Dann aber verliert sich der Bezug zur äußeren Kristallform, da Kristalle des IrZn₉ keine charakteristische Flächenausbildung erkennen lassen. Das geschilderte Experiment zur Bestimmung der Orientierungsbeziehung der Kristallgitter beider Phasen wäre dann immer noch möglich, d. h. auch ohne die Kenntnis der äußeren Kristallform, sofern man die Wärmebehandlung des Kristalls *in situ*, d. h. auf der Trägerkapillare des Diffraktometers, durchführen könnte. Dies wäre außerdem insofern vorteilhaft, als sich dadurch der Fehler durch eine Neujustierung des Kristalls auf der Trägerkapillare im Prinzip vollständig vermeiden ließe.

14.4 Kristallstruktur und Eigenschaften des IrZn₁₃

Im Rahmen seiner Diplomarbeit gelang Andreas Authmann die Synthese und Charakterisierung einer weiteren zinkreichen Phase der Zusammensetzung IrZn₁₃ (für Einzelheiten siehe [347]). Die nachfolgende Zusammenfassung beschreibt die wichtigsten strukturchemischen Erkenntnisse.

14.4.1 Synthese, Kristallzucht und thermische Stabilität

IrZn₁₃ bildet sich aus entsprechend zusammengesetzten Mischungen der Elemente durch mehrtägige Wärmebehandlung bei 450 °C in gasdicht verschlossenen Quarzglasampullen. Gut ausgebildete, plättchenartige und häufig schwalbenschwanzartig, z. T. polysynthetisch verzwilligt

auftretende Kristalle sind durch einen kurzen, vorgelagerten Aufheizschritt bei 1100 °C aus anschließend in der beschriebenen Weise nachgetemperten Schmelzlingen erhältlich (Abb. 126). Die Phase zersetzt sich bereits oberhalb von 580 °C peritektisch zu $\text{IrZn}_9(s)$ und $\text{Zn}(\text{Ir})_l$.

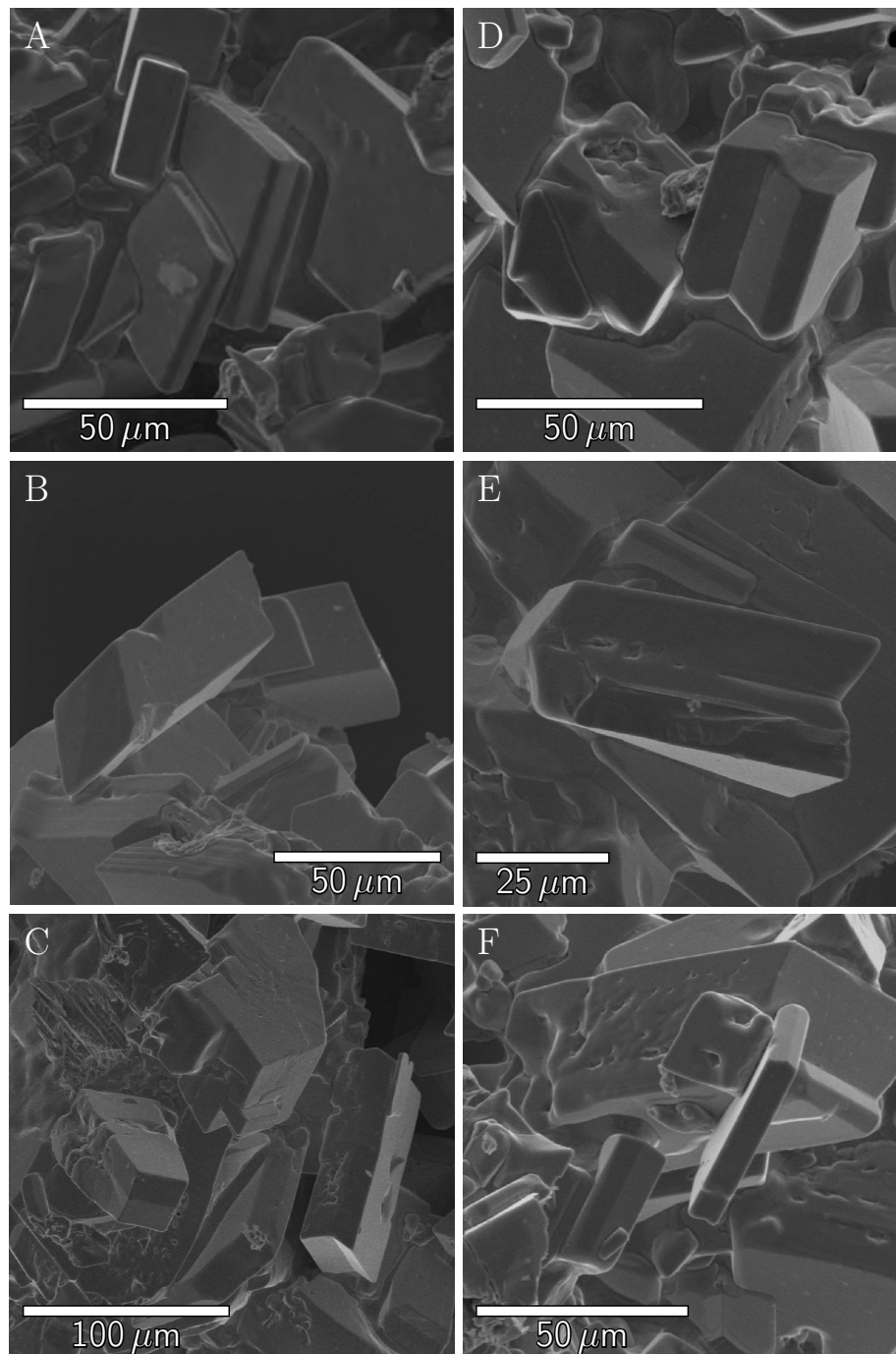


Abb. 126: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von Kristallen des IrZn_{13} : Polysynthetisch verzwilligte Kristalle (A und B); Kristall mit monoklin nadelförmigem Habitus (C); Schwalbenschwanzartig verzwilligte Kristalle, einzeln (D) und als Aggregate (E und F), welche das gehäufte Vorkommen der Zwillingsbildung belegen.

14.4.2 Kristallstruktur

IrZn_{13} kristallisiert im CoZn_{13} -Strukturtyp, in dem neben der namensgebenden Verbindung CoZn_{13} außerdem noch die zinkreichen Phasen gleicher Summenformel MZn_{13} mit $\text{M} = \text{Mn}$,

Fe oder Rh als Minoritätskomponente kristallisieren. Die Raumgruppe ist zentrosymmetrisch monoklin, $C2/m$ (Nr. 12) mit $a = 1093,25(4)$ pm, $b = 757,51(3)$ pm, $c = 512,93(2)$ pm und $\beta = 101,039(3)^\circ$, sowie $Z = 2$ (Pearson-Symbol $mC28$).

In der Kristallstruktur wird das einzige symmetrieunabhängige Ir-Atom ikosaedrisch durch Zn-Atome umgeben. Die Ikosaeder ihrerseits sind über entgegengesetzt liegende Eckpunkte spitzenverknüpft und bilden, von zusätzlichen Zn-Atomen in verbleibenden Zwischenräumen umgeben und annähernd nach dem Motiv einer hexagonalen Stabpackung angeordnet, eine pentagonal-antiprismatische Kolumnarstruktur. Entsprechend der gestaffelten Anordnung der pentagonalen Ikosaedermaschen entlang c findet man in senkrecht zu c^* orientierten Schnitten hkl des reziproken Raumes bis zur vierten Ordnung in l Reflexmuster mit pseudofünzfähliger, sowie in $hk0$ eines mit pseudozehnzähliger Drehsymmetrie, wie sie für Quasikristalle und deren kristalline Approximanten typisch sind. IrZn_{13} ist in einer alternativen Strukturbeschreibung und gemäß der Formelschreibweise $(\text{IrZn}_4)(\text{Zn}_9\Box)$ als Defektstruktur zum AlB_2 -Typ beschreibbar (Abb. 127).

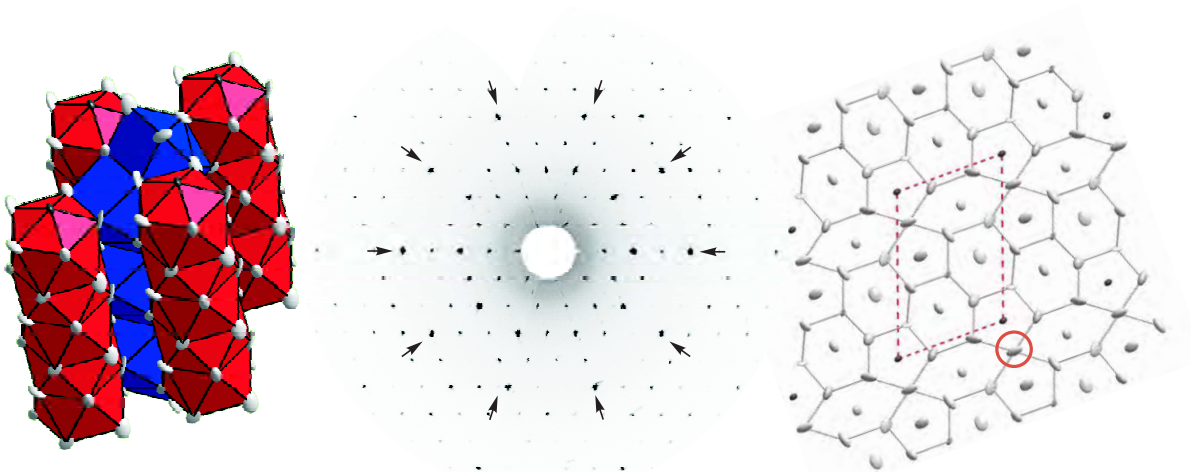


Abb. 127: Zur Struktur des IrZn_{13} : Pentagonal-antiprismatische Kolumnarstruktur des IrZn_{13} in Richtung der c -Achse (links); Schicht $(hk0)$ des reziproken Raumes mit pseudo-zehnzähliger Drehsymmetrie, welche den Approximantencharakter der Phase unterstreicht (mitte); AlB_2 -Defektstruktur des IrZn_{13} , entsprechend der Formulierung als $(\text{IrZn}_4)(\text{Zn}_9\Box)$ (bezogen auf die willkürlich ausgewählte, primitive Elementarzelle der abgebildeten Schicht (rot hervorgehoben); die Lage einer formalen Defektstelle ist eingekreist), in einem Ausschnitt der Kristallstruktur parallel zur (401) -Netzebene (rechts).

15 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$

Einleitung Außer der kubischen Form der γ -Messingstruktur, welche im Ir–Zn-System durch die Phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ repräsentiert wird, kennt man Verzerrungsvarianten mit rhomboedrischer Symmetrie. Bei diesen ist die kubische Symmetrie der Kristallklasse $\bar{4}3m$ in Richtung von einer der vier dreizähligen kubischen Drehachsen gebrochen; als resultierende Kristallklasse ergibt sich $3m$. Infolge der Symmetrierniedrigung spalten die Punktlagen des γ -Messingclusters in einer charakteristischen Weise auf, die eine größere Anzahl und der Art nach vom kubischen Fall zu unterscheidende Dekorationen des Clusters durch Atome der Edelmetallkomponente gestattet. Im Ir–Zn-System sind mindestens zwei der möglichen Dekorationen in den Kristallstrukturen der Phasen $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ ($\chi_{\text{Ir}} \approx 23,1\%$) und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ ($\chi_{\text{Ir}} \approx 26,9\%$) realisiert.

15.1 Präparation und Charakterisierung des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$

Synthesen des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ Die Synthese des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ gestaltet sich entsprechend der Allgemeinen Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 5.

Die Synthese des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ gelingt aus den Elementen, wobei weniger die Art der Wärmebehandlung als vielmehr die genaue Einwaage, entsprechend dem Formelverhältnis, über den Erfolg entscheidet. Einphasige Proben sind dann sowohl, durch eine mehrtägige Wärmebehandlung entsprechend zusammengesetzter Metallgemische bei Temperaturen unterhalb des Legierungsschmelzpunktes, als pulverförmige bzw. gesinterte Präparate zugänglich, als auch, durch einmaliges kurzes Aufschmelzen des Metallgemenges bei Temperaturen oberhalb von $1250\text{ }^\circ\text{C}$, als Reguli zu erhalten. Die Syntheseparameter einiger ausgewählter Proben sind in Tab. 15.1 aufgelistet. Zusätzlich sind an anderer Stelle einige kristallographischen Daten weiterer Proben aufgelistet (Abschnitt 17.1.2).

Homogenitätsgebiet des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ Der Schmelzpunkt des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ liegt, dem geringeren Ir-Gehalt entsprechend, unterhalb dem des IrZn_3 von etwa $1220\text{ }^\circ\text{C}$. Dem bisherigen Stand der Dinge zufolge schmilzt $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ kongruent. Erste pulverdiffraktometrische Untersuchungen (Tab. 55) legen nahe, daß $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ eine merkliche Phasenbreite, vergleichbar der des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, besitzt und sich hierin deutlich von $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ unterscheidet, das sich als Strichphase (*line compound*) bezeichnen läßt. Die thermische Stabilität der Phase $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$, sowie genaue Angaben zu Lage und Verlauf der Phasengrenzen und der Koexistenzgebiete mit ihren Nachbarphasen bedürfen aber noch einer eingehenderen experimentellen Aufklärung, als dies im Rahmen dieser Arbeit geschah.

Den in Tab. 55 aufgelisteten Gitterparametern des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ zeigen keine einheitliche Variation als Funktion des Ir-Stoffmengenanteils. Als wahrscheinliche Ursache hierfür kann eine fehlerhafte Bestimmung des Ir-Stoffmengenanteils und/oder der Gitterparameter ausgemacht werden. Vermutlich ist das Problem im wesentlichen auf die unzureichende Genauigkeit der Methoden zur Bestimmung der exakten chemischen Zusammensetzung zurückzuführen. Die aus pseudoisopiesticen Experimenten erhaltenen Stoffmengenanteile sind teilweise aufgrund unvollständiger Umsetzung der verwendeten Ir-Folie bei zunehmenden Temperaturen der Probeniegel mit

Tab. 55: Mittels *Rietveld*-Verfeinerung an einphasigen Pulverproben des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ bestimmte Gitterparameter. Im oberen Teil der Tabelle angegebene Werte sind das Ergebnis zweier nach der pseudo-isopiestic Methode durchgeführten Syntheseexperimente. Die Bestimmung des Ir-Gehaltes der Produkte erfolgte durch Differenzwägung (Methode pip). Im Falle der Proben kr I-9, kr II-7 sowie kr II-8 ließ sich der exakte Ir-Gehalt aufgrund unvollständiger Umsetzungen des vorgelegten Ir-Probenkörpers nicht auf diese Weise ermitteln (pip*), es ist deshalb nur eine Obergrenze angegeben, die sich aus der Lage der Zn-reichen Phasengrenze des benachbarten IrZn_3 ergibt (das Koexistenzgebietes beider Phasen unberücksichtigt lassend). Im unteren Teil der Tabelle sind Proben mit nominellen Ir-Stoffmengenanteilen von $\chi_{\text{Ir}} = 23\%$ aufgelistet, deren jeweilige Zusammensetzung aus den bestimmten Einwägen berechnet (nom) bzw. mikrosondenanalytisch (edx) geprüft wurde.

Probenname	Ir-Stoffmengenanteil		Gitterparameter/pm		Residualwerte/%	
	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	Methode	a_h	c_h	R_P	R_B
kr II-4	22,84	pip	1272,22(6)	796,33(4)	9,78	6,28
kr I-5	22,90	pip	1272,14(4)	796,24(3)	10,38	5,49
kr II-5	23,01	pip	1271,80(5)	796,32(3)	10,28	6,23
kr I-6	23,05	pip	1271,88(5)	796,37(4)	8,69	5,07
kr I-7	23,17	pip	1271,63(4)	796,35(3)	9,72	5,02
kr II-6	23,42	pip	1271,92(5)	796,38(3)	9,65	5,11
kr I-8	23,50	pip	1271,84(5)	796,23(4)	9,96	5,94
kr I-9	< 23,80	pip*	1272,58(5)	795,14(4)	12,01	6,55
kr II-7	< 23,80	pip*	1272,24(6)	796,11(4)	10,92	6,73
kr II-8	< 23,80	pip*	1272,60(8)	795,22(5)	11,46	5,75
sw01	23,00	nom	1271,71(9)	795,89(6)	29,12	22,41
aa01	23,2(1)	edx	1271,12(7)	796,02(5)	19,65	14,23
dsii	22,3(9)	edx	1273,93(8)	794,70(6)	17,00	12,43
dsiii	22(1)	edx	1271,93(4)	796,17(3)	15,69	11,53
sf01	23,00	nom	1271,06(4)	795,99(3)	19,61	18,88
sf03	23,00	nom	1271,43(6)	796,27(4)	12,16	7,63
irzn28-1	23,00	nom	1271,97(7)	795,74(5)	16,39	11,41

einem zunehmend größer werdenden Fehler behaftet (der Nachweis unvollständiger Umsetzung konnte für die Probe kr II-7 erbracht werden; siehe hierzu Abb. 313 in Abschnitt 25).

Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ schmilzt kongruent bei Temperaturen oberhalb von 1250°C . Die Existenz einer Hochtemperaturphase mit kubischer Symmetrie (*cI* 2 bzw. *cI* 52) konnte allein aufgrund von Abschreckexperimenten bisher nicht nachgewiesen werden. Einer klärenden thermoanalytischen Untersuchung in Quarzglasampullen steht die begrenzte Belastbarkeit derselben, bedingt durch die notwendigen maximalen Temperaturen nahe dem Erweichungspunkt von Quarzglas entgegen. Das entsprechende Experiment in Metalltiegel (Stahl, Molybdän, Tantal) ist aufgrund der Reaktivität der Schmelze gegenüber dem sie umgebenden Tiegelmaterial ausgeschlossen. Dem derzeitigen Kenntnisstand nach besitzt $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ kein merkliches Homogenitätsgebiet, es handelt sich nach IrZn um die zweite solchermaßen ausgezeichnete Phase des Ir-Zn-Systems. Aufgrund dieses Sachverhalts und der vergleichsweise einfachen Herstellbarkeit eignen sich beide Phasen als Referenzsubstanzen sowohl für quantitative Bestimmungen der Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie, als auch

zur pulverdiffraktometrischen Überprüfung der Genauigkeit der eigenen Kontrolle über die Reaktionsbedingungen (vgl. Tab. 87 und Abb. 159).

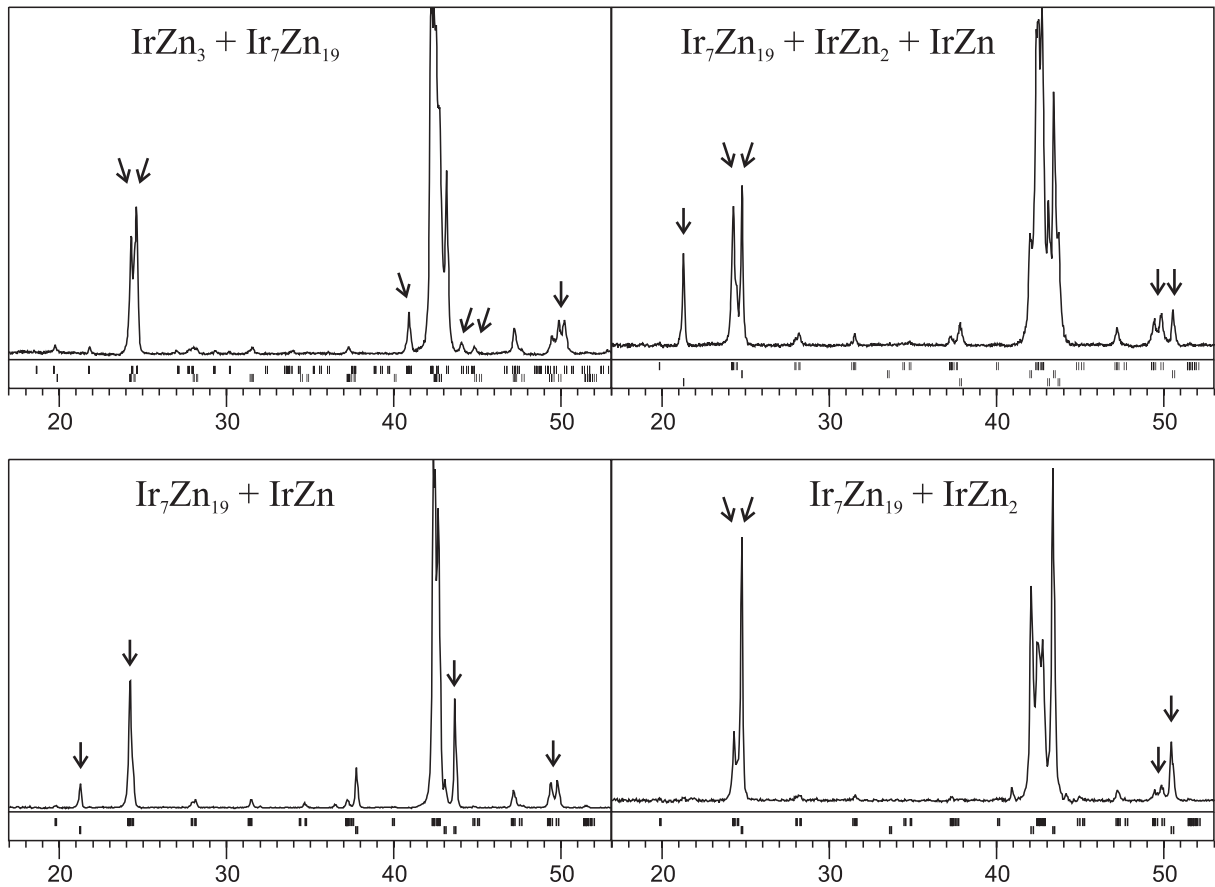


Abb. 128: Pulverdiffraktometrischer Nachweis der mit $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ koexistierenden Phasen. Aufgetragen sind jeweils die relativen Intensitäten I_{rel} gegen den Beugungswinkel $2\theta/^\circ$ im Intervall $17 < 2\theta/^\circ < 53$. Charakteristische Reflexe, an deren Präsenz die Koexistenz der im Titel angegebenen Phasen in besonders auffälliger Weise ablesbar ist, sind durch Pfeile gekennzeichnet. Zusätzlich sind die berechneten *Bragg*-Orte der koexistierenden Phasen, in der Reihenfolge ihrer Nennung im Titel, durch von oben nach unten verlaufende Reihen vertikaler Striche markiert. Im einzelnen werden die folgenden Koexistenzen beobachtet (Massenanteile vorangestellt, Probenname in Klammern): 48,2(6)% IrZn_3 + 51,8(6)% $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ (wh62); 68,9(5)% $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ + 20,4(3)% IrZn_2 + 10,8(2)% IrZn (ds20); 45,5(7)% $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ + 54,5(6)% IrZn_2 (dw07); 88,8(5)% $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ + 11,2% IrZn (irzn35-1). Referenz ist jeweils einphasiges $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ mit $a = 1286,15(6)$ pm und $c = 778,78(5)$ pm.

Tab. 56: Gitterparameter des Ir₇Zn₁₉ und damit unter verschiedenen Bedingungen koexistierender Phasen.

Proben- kennung	Verfeinerung		Gitterparameter/pm				Koexistenz- bereich
	R _P /%	Par.	IrZn ₃ (<i>hP</i> 60)	Ir ₇ Zn ₁₉ (<i>hR</i> 78)	IrZn ₂ (<i>hP</i> 3)	IrZn (<i>hP</i> 2)	
wh62	15,95	<i>a</i>	1115,23(6)	1285,94(7)			χ _{Ir} < 26,9
		<i>c</i>	799,25(5)	778,32(6)			
		R _B /%	14,26	9,44			
		ω/%	48,2(6)	51,8(6)			
wh65	13,87	<i>a</i>	1115,77(7)	1286,05(8)			
		<i>c</i>	798,39(7)	777,88(7)			
		R _B /%	12,41	8,04			
		ω/%	28,9(6)	71,1(7)			
ds05	12,77	<i>a</i>	1115,77(4)	1286,32(3)			
		<i>c</i>	799,02(4)	778,55(2)			
		R _B /%	13,48	7,22			
		ω/%	20,3(3)	79,7(4)			
ds20	8,67	<i>a</i>		1286,40(6)	418,79(2)	276,30(2)	
		<i>c</i>		778,34(6)	269,31(2)	422,00(3)	
		R _B /%		4,95	8,49	7,91	
		ω/%		68,9(5)	20,4(3)	10,8(2)	
ds13	12,12	<i>a</i>		1286,0(2)	418,99(7)	276,23(4)	χ _{Ir} > 26,9 T < 950 °C
		<i>c</i>		778,1(2)	268,97(7)	421,74(8)	
		R _B /%		7,30	11,95	12,45	
		ω/%		59,73(2)	22,5(7)	17,8(5)	
stw01	10,28	<i>a</i>		1286,09(9)	418,96(5)	276,14(2)	
		<i>c</i>		778,15(8)	269,01(6)	421,99(3)	
		R _B /%		5,23	4,90	9,82	
		ω/%		57,3(6)	10,1(4)	32,6(4)	
dw07	8,55	<i>a</i>		1285,3(2)	419,46(4)		χ _{Ir} > 26,9 T > 950 °C
		<i>c</i>		777,8(1)	268,45(3)		
		R _B /%		3,21	8,51		
		ω/%		45,5(7)	54,5(6)		
stw02	19,27	<i>a</i>		1286,2(2)	420,04(3)		
		<i>c</i>		778,0(2)	267,88(3)		
		R _B /%		11,63	14,38		
		ω/%		24,8(7)	75,2(6)		
irzn35-1	10,14	<i>a</i>		1286,03(4)		276,41(1)	
		<i>c</i>		778,90(3)		421,76(2)	
		R _B /%		6,49		4,11	
		ω/%		88,8(5)		11,2(2)	

Magnetische Eigenschaften des Ir₇Zn₁₉ Die magnetischen Eigenschaften des Ir₇Zn₁₉ ähneln denen seiner Nachbarphase IrZn₃. Auch bei Ir₇Zn₁₉ lassen sich kollektive magnetische Ordnungsphänomene nachweisen, die Verbindung zeigt noch bei Raumtemperatur schwachen Ferromagnetismus. Eine umfassendere Charakterisierung, z.B. mittels Messungen der dynamischen magnetischen Suszeptibilität, steht jedoch noch aus. Für eine ausführlichere Diskussion siehe Abschnitt 9.5.

15.2 Rhomboedrisch verzerrte γ -Messing Phasen

Vorkommen homöotyper Phasen Außer im Ir–Zn-System sind gleichartige rhomboedrische Verzerrungsvarianten des γ -Messing Strukturtyps in den binären Systemen Al–Cr, Al–Cu, Al–Mn, Cu–Hg, Ga–Cr, Ga–Fe und Ga–Mn,^[225, 366, 470–474] sowie für das ternäre System Al–Cr–Fe beschrieben worden.^[225, 470, 475, 476] Die rhomboedrische γ -Messingphase des Cu–Hg-Systems, Cu₁₄Hg₁₂, deren Synthese und kristallographische Strukturaufklärung 1969 gelang,^[473] besitzt ein natürliches Vorkommen als Mineral *Belendorffit*, welches 1992 in Quecksilberlagerstätten bei Landsberg (nahe Obermoschel, Rheinland-Pfalz) aufgefunden wurde.^[477] Einen Überblick über das Ausmaß der anzutreffenden rhomboedrischen Verzerrung gibt Tab. 57.

Tab. 57: Rhomboedrische Verzerrungsvarianten des γ -Messing Strukturtyps mit $\alpha_c < 90^\circ$ und $\alpha_c > 90^\circ$ (Auswahl in pseudo-kubisch aufgestellter Elementarzelle).

Phase	a_c/pm	$\alpha_c/^\circ$	Lit.
Cr ₁₀ Al ₁₆	905,7(6)	89,28(5)	[366]
Al ₃₉ Cu ₆₁	868,99(9)	89,782(11)	[471]
Cr ₈ Al ₁₈	910,31(4)	90,326(6)	[472]
Hg ₁₂ Cu ₁₄	940,67(7)	90,413(10)	[472]
	940,24(4)	90,425(5)	[473]

Die rhomboedrischen Verzerrungsvarianten des γ -Messing Typs unterscheiden sich voneinander durch die Art und das Ausmaß der vorliegenden Verzerrung (das Ausmaß üblicherweise kleiner als $\pm 1^\circ$). In einer Aufstellung der Elementarzelle mit pseudo-kubischer Metrik werden Abweichungen vom ideal-kubischen Winkel $\alpha_c = 90^\circ$ sowohl hin zu kleineren (häufig), wie auch zu größeren (seltener) Winkeln beobachtet. Die Stabilität von rhomboedrischen γ -Messing Phasen mit $\alpha_c < 90^\circ$ wurde semi-quantitativ auf der Basis von *Brillouin-Zonen-Fermi-Fläche* Wechselwirkungen erklärt. Rhomboedrische γ -Messing Phasen für die $\alpha_c < 90^\circ$ ist, sollten demnach bei einer höheren Valenzelektronenkonzentration stabilisiert werden, als entsprechende Phasen des kubischen γ -Messing Typs.^[366] Die Mehrzahl der bisher aufgefundenen rhomboedrischen γ -Messing Phasen kristallisiert in Strukturen diesen Typs (d. h. mit $\alpha_c < 90^\circ$). Eine Ausnahme hiervon bilden die rhomboedrisch verzerrten Phasen des Cu–Hg- und Al–Cr-Systems, hier beobachtet man auch Phasen mit entgegengesetzt gerichteter rhomboedrischer Verzerrung (d. h. mit $\alpha_c > 90^\circ$). Im Hinblick auf die rhomboedrischen Verzerrungsvarianten des Ir–Zn-Systems ist vor allem das Al–Cr-System interessant (Abb. 129), da hier wie dort beide Typen realisiert werden: im Ir–Zn-System jeweils durch intermediär auftretende, strukturell komplexe Phasen voneinander

und von der kubischen γ -Messing Phase getrennt; im Cr–Al-System durch ein Koexistenzgebiet voneinander separiert und in mindestens einem Fall an das Zustandsgebiet einer kubischen Hochtemperaturphase vom γ -Messing Typ (als γ_1 bezeichnete Phase in Abb. 129) angrenzend.

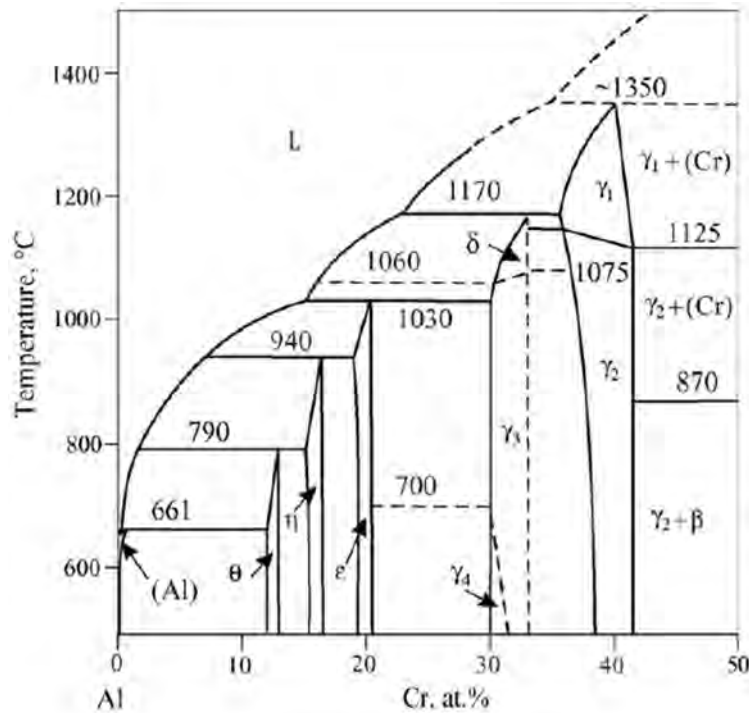


Abb. 129: Phasendiagramm des Al–Cr-Systems (aus [474]). Bei den als γ_2 und γ_4 bezeichneten Raumtemperaturphasen handelt es sich um rhomboedrisch verzerrte γ -Messing Phasen: γ_2 -Cr₁₀Al₁₆ ($\chi_{Cr} = 38,5\%$) mit $\alpha_c < 90^\circ$, sowie γ_4 -Cr₈Al₁₈ ($\chi_{Cr} = 30,8\%$) mit $\alpha_c > 90^\circ$.

Elektronenbeugungsuntersuchungen an den rhomboedrischen γ -Messing Phasen des Al–Cr- und Al–Cu-Systems zeigen außerdem eine weitere strukturelle Ausdifferenzierung in Form von langperiodischen, inkommensurabel modulierten Domänenstrukturen.^[401,402,474] Strukturelle und kristallographische (Orientierungs-)beziehungen der rhomboedrischen γ -Messing Phasen zu Quasikristallen beschreiben *Dubois et al.* (siehe auch die Abschnitte 12.2.5 und 13.2.5).^[476]

15.2.1 Beziehungen zwischen der kubischen und den rhomboedrischen γ -Messing Phasen

Metrische Beziehungen Neben der Beschreibung in einer hexagonalen, rhomboedrisch zentrierten Elementarzelle (hR -Zelle) mit dem Gitterparameterpaar (a_h, c_h) existiert eine äquivalente Beschreibung in einer rhomboedrisch primitiven Elementarzelle (rP -Zelle) mit dem Gitterparameterpaar (a_r, α_r) . Die hR -Zelle besitzt hierbei einen um den Faktor 3 größeren Elementarzellinhalt als die rP -Zelle, weshalb letztere im Fall des Ir₇Zn₁₉ durch das *Pearson*-Symbol $rP26$ beschrieben wird. Außerdem existiert eine metrische Beziehung zu einer innenzentrierten Elementarzelle mit (pseudo-)kubischer Symmetrie (cI - bzw. ψ - cI -Zelle) und dem Gitterparameterpaar (a_c, α_c) , bei dem im kubischen Fall üblicherweise auf die Angabe des Winkels verzichtet wird. Die jeweils vorzunehmenden Transformationen der Basisvektoren sind in Abb. 130 schematisch dargestellt

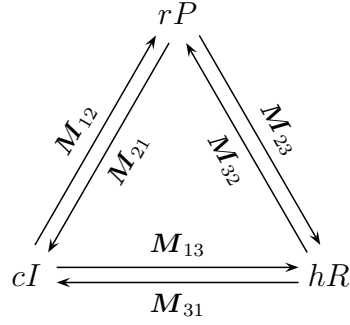


Abb. 130: Basistransformationen einer kubisch innenzentrierten in eine rhomboedrisch primitive in eine hexagonal rhomboedrische in eine kubisch innenzentrierte ... Elementarzelle. Siehe auch die Gl. (15.2.1) und (15.2.2).

und in Gl. (15.2.1), um zusätzliche Daten ergänzt, zusammengefasst.

$$\begin{array}{ccccccc}
 cI\ 52\ (Z = 2) & & rP\ 26\ (Z = 1) & & hR\ 78\ (Z = 3) & & cI\ 52\ (Z = 2) \\
 & \xrightarrow{M_{12}} & & \xrightarrow{M_{23}} & & \xrightarrow{M_{31}} & \\
 a_c = 910,75\ \text{pm} & & a_r = 788,73\ \text{pm} & & a_h = 1288,00\ \text{pm} & & a_c = 910,75\ \text{pm} \\
 \alpha_c = 90^\circ & \xleftarrow{M_{21}} & \alpha_r = 109,471^\circ & \xleftarrow{M_{32}} & c_h = 788,73\ \text{pm} & \xleftarrow{M_{13}} & \alpha_c = 90^\circ \\
 & & M_{21} & & M_{32} & & M_{13}
 \end{array} \quad (15.2.1)$$

In der oberen Zeile sind hierbei die jeweiligen *Pearson*-Symbole und die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, Z , angegeben, anschließend folgen die Gitterparameterpaare, die man für das Beispiel der kubischen γ -Messingphase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ erhält. Die Richtung der Transformation ist jeweils durch Pfeile angegeben, denen die dazugehörigen Transformationsmatrizen

$$\begin{array}{lll}
 \mathbf{M}_{12} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{pmatrix} & \mathbf{M}_{23} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} & \mathbf{M}_{31} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 2 \\ \bar{2} & \bar{1} & 2 \\ 1 & \bar{1} & 2 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{M}_{21} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \mathbf{M}_{32} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{2} & 1 \\ 2 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \end{pmatrix} & \mathbf{M}_{13} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 0 & \bar{1} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}
 \end{array} \quad (15.2.2)$$

beigeordnet sind. Die in Gl. (15.2.1) angegebenen Transformationsmatrizen gelten hierbei in gewohnter Weise für eine Multiplikation von *rechts* an den jeweiligen, aus den Basisvektoren gebildeten, *Zeilenvektor*. Es gilt $\mathbf{M}_{ij} = \mathbf{M}_{ji}^{-1}$. Zur Transformation der Atomkoordinaten siehe Abschnitt 19.4.3 in Kapitel 19. Die direkte Transformation der *cI*-Zelle in die *hR*-Zelle ergibt sich aus einer zweifachen Matrixmultiplikation unter Beachtung der Reihenfolge:

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{hR} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{cI} \mathbf{M}_{13} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{cI} \mathbf{M}_{12} \mathbf{M}_{23}. \quad (15.2.3)$$

Für die Rücktransformation gilt entsprechendes:

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{cI} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{hR} \mathbf{M}_{31} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{hR} \mathbf{M}_{32} \mathbf{M}_{21}. \quad (15.2.4)$$

Aufgrund des zyklischen Charakters der Transformationen läßt sich jede Transformationsmatrix eines Einzelschrittes aus einem geeigneten Matrixprodukt der beiden verbleibenden Matrizen erhalten (siehe hierzu Abb. 130). Ist \mathbf{I} die Einheitsmatrix gilt schließlich

$$\mathbf{M}_{12} \mathbf{M}_{23} \mathbf{M}_{31} = \mathbf{M}_{13} \mathbf{M}_{32} \mathbf{M}_{21} = \mathbf{I} \quad (15.2.5)$$

wobei die Multiplikation, entgegen der sonst üblichen Vorgehensweise, in der Reihenfolge von links nach rechts durchgeführt wird.

Der Zusammenhang zwischen dem hexagonalen Achsenverhältnis $(c/a)_h$ der hR -Zelle und dem Winkel α_c der rI -Zelle läßt sich matrixalgebraisch ableiten (Berechnung der Gitterparameter der rI -Zelle als Funktion der Gitterparameter der hR -Zelle) und zu

$$\alpha_c = \cos^{-1} \left(1 - \frac{9}{6 + 8 (c/a)_h^2} \right) \quad (15.2.6)$$

vereinfachen. Für den (pseudo-)kubischen Fall $(c/a)_h = \sqrt{\frac{3}{8}}$ erhält man $\alpha_c = 90^\circ$. Mit

$$c/a (\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}) = \frac{796,17}{1271,93} \approx 0,626 \quad \Rightarrow \quad \alpha_c (\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}) \approx 89,156^\circ \quad (15.2.7)$$

$$c/a (\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}) = \frac{788,73}{1288,00} \approx 0,612 \quad \Rightarrow \quad \alpha_c (\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}) = 90^\circ \quad (15.2.8)$$

$$c/a (\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}) = \frac{778,78}{1286,15} \approx 0,606 \quad \Rightarrow \quad \alpha_c (\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}) \approx 90,429^\circ \quad (15.2.9)$$

sind noch einmal die Ergebnisse für die Phasen $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ zusammengefasst.

Gruppe-Untergruppe Beziehungen Die rhomboedrischen γ -Messing Phasen lassen sich gruppentheoretisch zur kubischen γ -Messing Phase in Beziehung setzen (*Bärnighausen*-Stammbaum). In Abb. 131 geschieht dies zunächst in reduzierter Weise und ausgehend von der Struktur des β -Messings ($I\bar{m}\bar{3}m, cI2$).

Im rechten Zweig der Abbildung erfolgt der Symmetrieabbau gemäß

$$\begin{array}{ccccc} \beta\text{-Messing} & & \gamma\text{-Messing} & & \gamma\text{-Messing} \\ (cI2) & & (cI52) & & (hR78) \\ I\bar{m}\bar{3}m & \xrightarrow{t2} & I\bar{4}3m & \xrightarrow{i27} & I\bar{4}3m & \xrightarrow{t4} & R3m \end{array} \quad (15.2.10)$$

$$\begin{array}{ccc} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} & & \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & \bar{1} & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{array}$$

auf direktem Wege über die Struktur des γ -Messings. Diese Variante der Symmetrierniedrigung entspricht der „klassischen“ Vorgehensweise, nach welcher der kürzestmöglichen gruppentheoretischen Beziehung der Vorzug zur strukturechemischen Klassifikation gegeben wird. Im vorliegenden Fall existiert aber mindestens eine weitere, gleichwertige, im linken Zweig des Stammbaums abgebildete Gruppe-Untergruppe Beziehung

$$I\bar{4}3m \xrightarrow{t4} R3m \xrightarrow{k3} P3m1 \xrightarrow{k3} P31m \xrightarrow{k3} R3m \quad (15.2.11)$$

$$\begin{array}{ccc} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & \bar{1} & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & & \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & & \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \end{array}$$

Diese stellt einen Bezug zur trigonalen ω -Phase her und ermöglicht so eine Anbindung der rhomboedrischen γ -Messing Phasen an die Struktur des IrZn_3 : ausgehend von der trigonalen ω -Phase erfolgt im Falle des IrZn_3 eine Zellvergrößerung mit $(\sqrt{7}a_\omega \times \sqrt{7}a_\omega \times 3a_\omega)$ -Metrik, während die Metrik der rhomboedrischen Phasen formal einer Zellvergrößerung gemäß

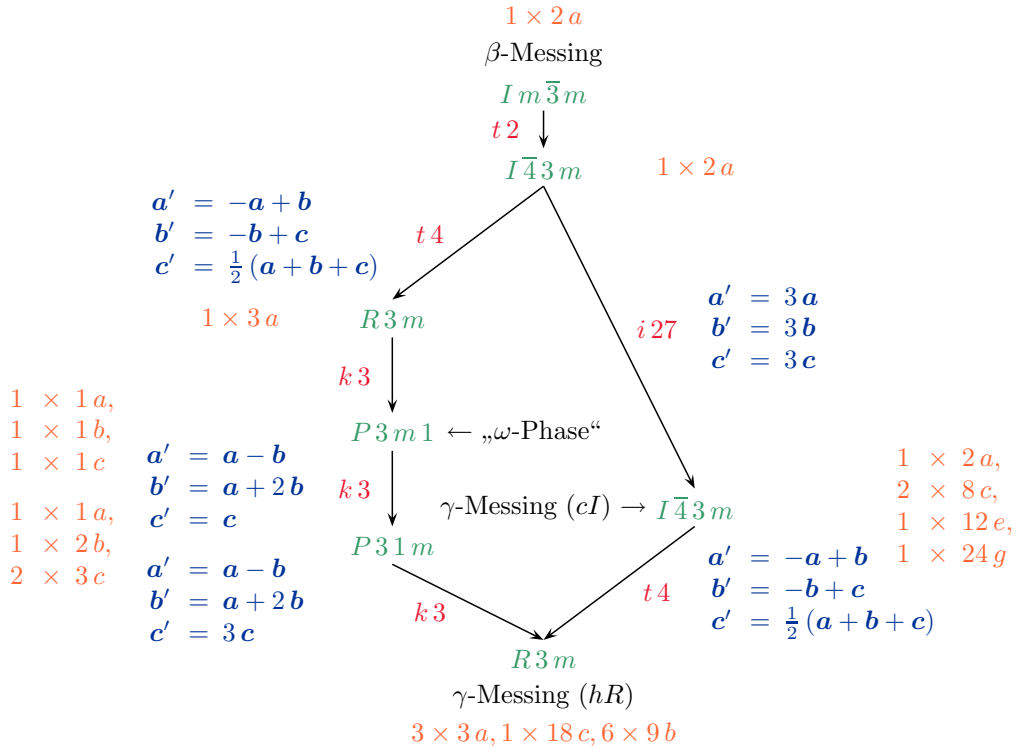


Abb. 131: *Bärnighausen*-Stammbaum der Gruppe-Untergruppe Beziehungen zwischen dem β -Messing Aristotyp ($cI 2$) und dem rhomboedrischen γ -Messing Hettotyp ($hR 78$). Der rechte Zweig des Stammbaums führt über den kubischen γ -Messing Typ ($cI 52$), der linke Zweig durchläuft eine Struktur, die in enger Verwandtschaft zum Strukturtyp der trigonalen ω -Phase ($P \bar{3} m 1$), $hP 3$) steht. Farblich kodiert sind die jeweiligen Raumgruppentypen (grün), die Art und der Index der Symmetriereduktion (rot), die (nicht-trivialen) Transformationsgleichungen der Gitterparameter (blau), sowie die Evolution (Aufspaltungsmuster) der *Wyckoff*-Positionen (orange). Für einen um die Atomkoordinaten erweiterten Stammbaum siehe Abb. 132. Die Diskussion einzelner Schritte erfolgt im Text.

($\sqrt{9} a_\omega \times \sqrt{9} a_\omega \times 3 a_\omega = 3 a_\omega \times 3 a_\omega \times 3 a_\omega$) entspricht. Da 9 aber keine Primzahl der Form $6n + 1$, sondern nur eine Primzahlpotenz (3^2) ist, ist eine Vergrößerung der hexagonalen Gitterparameter um den Faktor $\sqrt{9}$ in *einem* gruppentheoretischen Schritt nicht möglich, so daß der Symmetrieabbau in der in Abb. 131 beschriebenen, komplizierteren Weise über eine Kette aus mehreren Schritten erfolgt.

Dies kann anhand der ausführlicheren Darstellung in Abb. 132 nachvollzogen werden. In einem ersten Schritt, $I m \bar{3} m \xrightarrow{t 2} I \bar{4} 3 m$, verringert sich nur die Punktlagensymmetrie ($m \bar{3} m \rightarrow \bar{4} 3 m$). Daran anschließend erfolgt mit dem Schritt $I \bar{4} 3 m \xrightarrow{t 4} R 3 m$ die Transformation einer innenzentrierten Elementarzelle mit kubischer Metrik und Symmetrie in eine rhomboedrisch zentrierte mit hexagonaler Metrik und trigonaler Symmetrie ($cI 2 \rightarrow hR 3$). Im dritten Schritt, $R 3 m \xrightarrow{k 3} P 3 m 1$, erfolgt eine Aufspaltung (Entkopplung) der Lagen ($3a \rightarrow 1a + 1b + 1c$). Der vierte Schritt, $P 3 m 1 \xrightarrow{k 3} P 3 1 m$, entkoppelt die zuvor erhaltenen Lagen erneut, zumeist unter weiterer Erniedrigung der Punktlagensymmetrien. Im letzten Schritt, $P 3 1 m \xrightarrow{k 3} R 3 m$, wird dieser Prozeß fortgesetzt, wobei zusätzlich zur Zellvergrößerung in der **ab**-Ebene um den Faktor 3 eine weitere Zellvergrößerung in **c**-Richtung um denselben Faktor erfolgt (durch gleichzeitige Wiedereinführung der Rhomboederzentrierung ($hP 9 \rightarrow hR 78$, Volumenfaktor: 3) wird einer der Faktoren „aufgehoben“, der Schritt erfolgt „klassengleich vom Index 3“). Die Atomanzahl in der

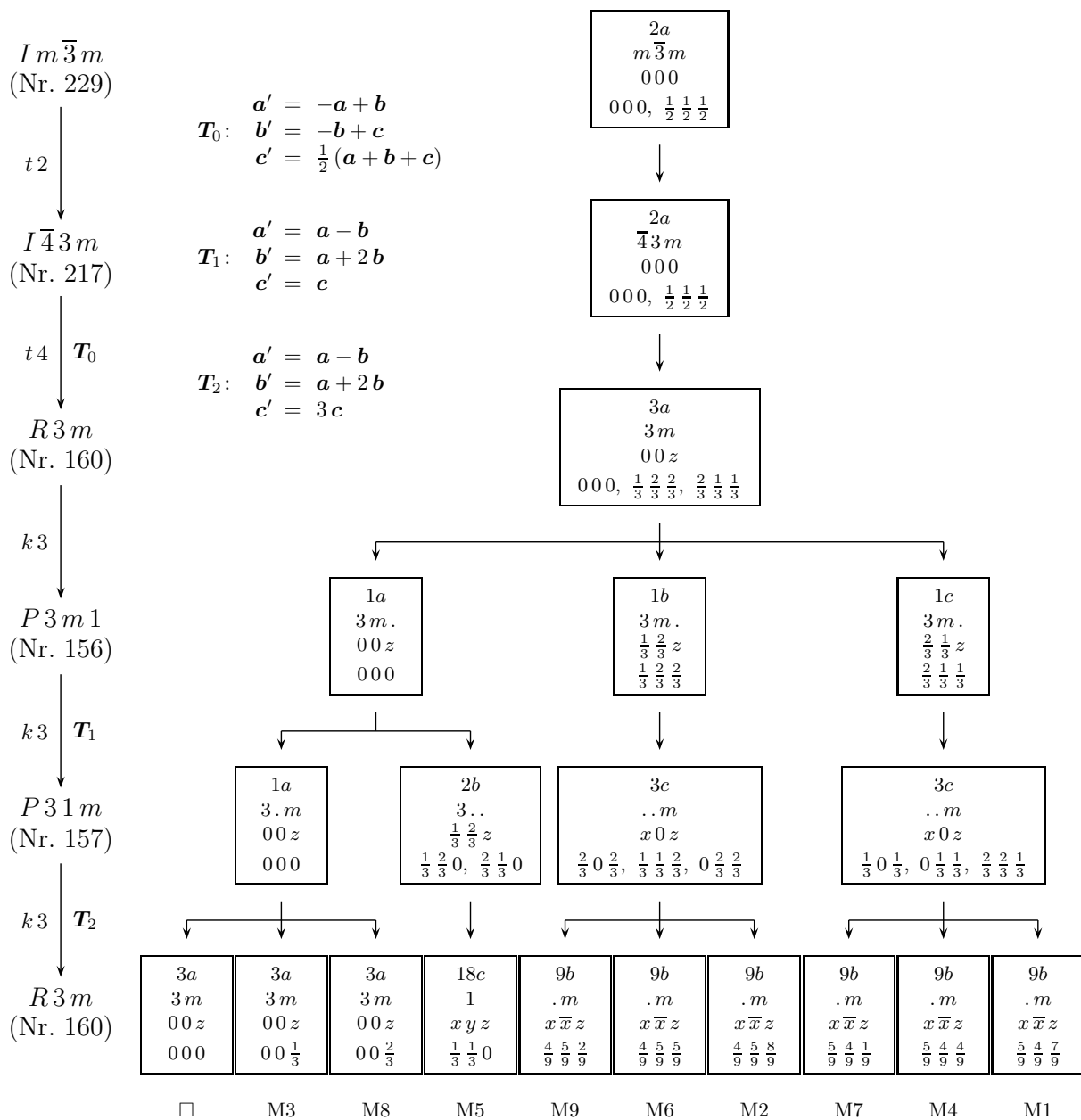


Abb. 132: Bärnighausen-Stammbaum der Gruppe-Untergruppe Beziehungen zwischen dem β -Messing Aristotyp ($cI2$) und dem rhomboedrischen γ -Messing Hettotyp ($hR78$) über den linken Zweig aus Abb. 131. In Erweiterung des in Abb. 131 gezeigten Stammbaums ist zusätzlich die Entwicklung aller Atomkoordinaten x, y, z abgebildet (in allgemeiner und spezieller Form, z.B. $x\bar{x}z$ und $\frac{4}{9} \frac{5}{9} \frac{2}{9}$), ergänzt um Angaben zur Punktlagensymmetrie und eine Zuordnung der Atomkoordinaten zu den in dieser Arbeit verwendeten Lagensymbolen.

Elementarzelle vergrößert sich ausgehend von jener der ω -Phase gemäß

$$\underbrace{78}_{\substack{\text{Atomanzahl} \\ \text{in der} \\ \text{rhomboedrischen} \\ \gamma\text{-Messing Phase}}} = \underbrace{3}_{\substack{\text{Atomanzahl} \\ \text{in der} \\ \text{trigonalen} \\ \omega\text{-Phase}}} \cdot \underbrace{3 \cdot 3 \cdot 3}_{\substack{\text{Skalierungs-} \\ \text{faktoren der} \\ \text{zellvergrößernden} \\ \text{Schritte}}} - \underbrace{3\square}_{\substack{\text{Anzahl der} \\ \text{formalen} \\ \text{Leerstellen}}} . \quad (15.2.12)$$

Die Transformationsmatrizen der zellvergrößernden Schritte, \mathbf{T}_1 und \mathbf{T}_2 , ergeben, miteinander multipliziert,

$$\mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}, \quad (15.2.13)$$

dieselbe Transformationsmatrix, die der Transformation $I\bar{4}3m \xrightarrow{i27} I\bar{4}3m$ im rechten Zweig des Gruppe-Untergruppe Stammbaums zugrundeliegt, wobei die 2×2 Untermatrizen

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \bar{1} & 2 \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} 2 & \bar{1} \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (15.2.14)$$

äquivalente Schreibweisen für die zellvergrößernden Schritte innerhalb der \mathbf{ab} -Ebene darstellen. Im Ganzen erhält man daraus

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & \bar{1} & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & \bar{1} & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{3} & 0 & \frac{3}{2} \\ 3 & \bar{3} & \frac{3}{2} \\ 0 & 3 & \frac{3}{2} \end{pmatrix}, \quad (15.2.15)$$

als Matrix, welche die Transformation der Basisvektoren, $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{\gamma(hR)} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{\beta} \mathbf{H}$, vermittelt, und

$$\mathbf{H}^{-1} = \frac{1}{9} \begin{pmatrix} \bar{2} & 1 & 1 \\ \bar{1} & \bar{1} & 2 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix} \quad (15.2.16)$$

als Matrix zur Transformation der jeweiligen Koordinaten, $(x, y, z)_{\gamma(hR)}^T = \mathbf{H}^{-1} (x, y, z)_{\beta}^T$.

Beziehungen der Kristallgitter Aus den zuvor beschriebenen metrischen und symmetrischen Beziehungen zwischen der kubischen und den rhomboedrischen γ -Messing Phasen ergeben sich die folgenden kristallographischen Richtungsbeziehungen für die kubischen Raumdiagonalen

$$\begin{array}{llll} [111]_c \cong [001]_h & [\bar{1}11]_c \cong [211]_h & [1\bar{1}1]_c \cong [\bar{1}11]_h & [\bar{1}\bar{1}1]_c \cong [12\bar{1}]_h \\ [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_c \cong [00\bar{1}]_h & [1\bar{1}\bar{1}]_c \cong [2\bar{1}\bar{1}]_h & [\bar{1}1\bar{1}]_c \cong [1\bar{1}\bar{1}]_h & [11\bar{1}]_c \cong [\bar{1}\bar{2}1]_h \end{array} \quad (15.2.17)$$

Eine Umrechnung im allgemeinen Fall ist durch

$$[uvw]_h = [-u + \frac{1}{2}w \quad u - v + \frac{1}{2}w \quad v + \frac{1}{2}w]_c \quad \text{und} \quad (15.2.18)$$

$$[uvw]_c = \frac{1}{3} [-2u + v + w \quad -u - v + 2w \quad 2(u + v + w)]_h \quad (15.2.19)$$

gegeben.

Pseudosymmetrien Aufgrund der im Ganzen isotropen Skalierung in \mathbf{a} - und \mathbf{c} -Richtung – um den Faktor 3 – gilt $(c/a)_{hR} = (c/a)_{\omega}$, d. h. die rhomboedrischen Phasen sind ebenso wie die trigonale ω -Phase metrisch pseudo-kubisch (vgl. hierzu Abschnitt 19.5.2).

15.2.2 Der γ -Messing Cluster in γ -Messing Phasen mit rhomboedrischer Symmetrie

Dem in Abb. 131 schematisch dargestellten Symmetriestammbaum kann das Aufspaltungsmuster der *Wyckoff*-Lagen als Folge der Symmetrierniedrigung zu

$$1 \times 2a + 2 \times 8c + 1 \times 12e + 1 \times 24g \rightarrow 3 \times 3a + 6 \times 9b, 1 \times 18c \quad (15.2.20)$$

entnommen werden (unter Berücksichtigung der Leerstellenlagen). Die Symmetrierniedrigung führt zu einer teilweisen Entkopplung der Punktlagen, entsprechend dem nachfolgenden Schema und unter Verwendung der in Abschnitt 12 beschriebenen Lagensymbole:

$$IT_4 \rightarrow IT_3 + IT_1 \quad (15.2.21)$$

$$OT_4 \rightarrow OT_3 + OT_1 \quad (15.2.22)$$

$$OH_6 \rightarrow OH_3 + OH_3 \quad (15.2.23)$$

$$CO_{12} \rightarrow CO_3 + CO_6 + CO_3 \quad (15.2.24)$$

Unter anderem werden die antiprismatisch orientierten Oktaederlagen entlang der verbliebenen dreizähligen Drehachse symmetrisch ungleichwertig ($6 \rightarrow 3 + 3$). Die Reihenfolge der Lagen entlang der dreizähligen Drehachse,

$$CO_3^\Delta - OH_3^\nabla - IT_1^\circ - OT_3^\Delta - CO_6^\square - IT_3^\nabla - OH_3^\Delta - OT_1^\circ - CO_3^\nabla, \quad (15.2.25)$$

kann auch der schematischen Abbildung eines rhomboedrischen γ -Messing Clusters in Abb. 133 entnommen werden.

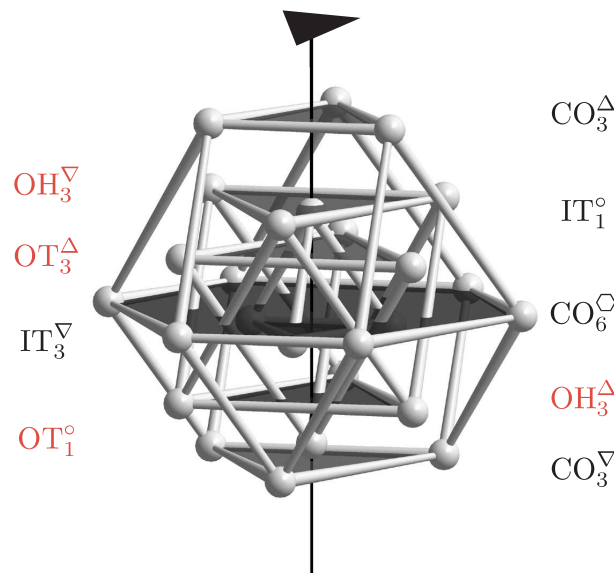


Abb. 133: Aufspaltung der Lagen eines γ -Messing Clusters infolge der Symmetrierniedrigung durch eine rhomboedrische Verzerrung. Die dreizählige Drehachse verläuft vertikal durch die Schwerpunkte der dunkel getönten kuboktaedrischen Flächen. Die Abfolge der Lagen ist in symbolischer Darstellung in Gl. (15.2.25) wiedergegeben.

Hierbei sind jene Lagen rot markiert, die für das Färbeproblem als bedeutsam erachtet werden. Diese zunächst willkürlich anmutende Einschränkung beruht auf quantentheoretischen Berechnungen zur relativen Elektronenzahl einzelner Lagen innerhalb der prototypischen γ -Messing

Struktur. Demnach existieren Lagenpräferenzen derart, daß sich die elektronegativeren Edelmetallatome (nach der *Pauling*-Skala) vorrangig auf die OT- und OH-Lagen verteilen, während die elektropositiveren Zn-Atome die IT- und CO-Lagen einnehmen.^[379,380] Eine auf diese Weise empirisch begründete Einschränkung des Färbproblems auf die OT- und OH-Lagen reduziert die Anzahl der in Betracht zu ziehenden denkbaren Dekorationen auf ein überschaubares Maß.

15.2.3 Zum Färbproblem bei kubischen und rhomboedrischen γ -Messing Phasen

Einleitung Es ist eine bemerkenswerte Eigenschaft des Ir–Zn-Systems, daß es darin zu einem mehrfachen Auftreten der γ -Messing Phase kommt, einmal in der kubischen Form des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (*cI* 52), sowie in den rhomboedrisch verzerrten Varianten $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ (beide *hR* 78). Den Unterschieden in der Zusammensetzung steht eine topologisch unveränderte Struktur aus Clustern des γ -Messing Typs gegenüber. Als Folge hiervon, und die geometrischen Auswirkungen der Verzerrung zunächst außer Acht lassend, besteht eine wesentliche Veränderung im Besetzungsmuster der Punktlagen durch Ir- oder Zn-Atome, d. h. es handelt sich um ein klassisches Beispiel eines Färbproblems (*colouring problem*),^[161,162] wie es bereits mehrfach im Zusammenhang mit den intermetallisch

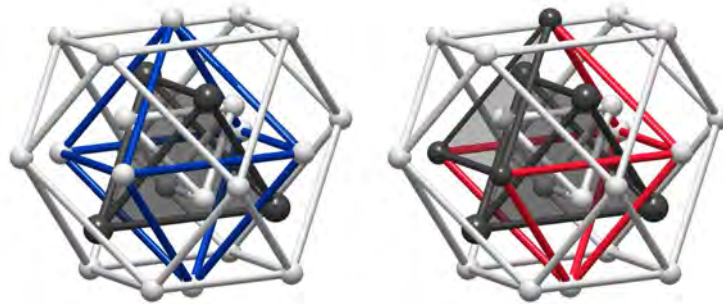


Abb. 134: Das *Färbproblem* für $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$. Verzerrungen, die sich aufgrund der Symmetrierniedrigung von $I\bar{4}3m \xrightarrow{k^2} P\bar{4}3m \xrightarrow{t^4} R3m$ ergeben, unberücksichtigt lassend, beschränken sich die Unterschiede zwischen den Kristallstrukturen des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ und des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ lediglich auf die unterschiedliche, den Formeln entsprechende Dekoration eines γ -Messing Clusters. Sind im $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (links) nur die Positionen des äußeren Tetraeders mit Ir-Atomen (dunkelgrau) besetzt, so sind es im $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ (rechts) zusätzlich die Hälfte der Oktaederpositionen, unter Beachtung und als Ausdruck zusätzlicher Freiheitsgrade der niedrigeren trigonalen Symmetrie.

Grundannahmen Die Diskussion des Färbproblems erfolgt unter der Annahme, daß sich die Edelmetallkomponente ausschließlich auf die OT- und OH-Lagen des γ -Messing Clusters verteilt (vgl. Abb. 133 und die im begleitenden Text gegebene Begründung). Im niedrigersymmetrischen, rhomboedrischen Fall sind hierbei die vier Lagen OT_3^Δ , OT_1° , OH_3^Δ und OH_3^∇ zu berücksichtigen. Um die zwei Elemente Ir und Zn geordnet auf vier Plätze zu verteilen, bestehen zunächst $2^4 = 16$ kombinatorisch mögliche Konfigurationen. Aufgrund der gleich großen Multiplizität ($m = 3$) dreier Clusterlagen (OT_3^Δ , OH_3^Δ , OH_3^∇) führt dies allerdings nur zu acht stöchiometrisch unterscheidbaren Zusammensetzungen des γ -Messing Clusters; für eine einzige Zusammensetzung existieren also zum Teil mehrere Lösungen des Färbproblems: Zn_{26} ($\chi_{\text{Ir}} = 0\%$, $1\times$), IrZn_{25} ($\chi_{\text{Ir}} \approx 3,8\%$, $1\times$), $\text{Ir}_3\text{Zn}_{23}$ ($\chi_{\text{Ir}} \approx 11,5\%$, $3\times$), $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ ($\chi_{\text{Ir}} \approx 15,4\%$, $3\times$), $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ ($\chi_{\text{Ir}} \approx 23,1\%$, $3\times$), $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ ($\chi_{\text{Ir}} \approx 26,9\%$, $3\times$), $\text{Ir}_9\text{Zn}_{17}$ ($\chi_{\text{Ir}} \approx 34,6\%$, $1\times$) und $\text{Ir}_{10}\text{Zn}_{16}$ ($\chi_{\text{Ir}} \approx 38,5\%$, $1\times$). In Klammern sind hierbei der jeweilige Ir-Stoffmengenanteil sowie die Anzahl

unterschiedlicher Dekorationen bei gleicher Zusammensetzung ($\Sigma = 16\times$) angegeben. Im Prinzip sind für alle der genannten Zusammensetzungen ausgeordnete γ -Messingphasen mit rhomboedrischer Symmetrie möglich (Punktgruppe $3m1$). Unter den stärkeren Restriktionen der Punktgruppe $\bar{4}3m$ verbleiben mit $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_{10}\text{Zn}_{16}$ noch drei der aufgeführten stöchiometrischen Formeln stellvertretend für mögliche Zusammensetzungen ausgeordneter kubischer γ -Messingphasen.

Anwendung auf $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ Angewendet auf die kubischen und rhomboedrischen γ -Messing Phasen des Ir-Zn-Systems erhält man die nachfolgend zusammengestellten Dekorationen des γ -Messing Clusters, die mit der trigonalen Symmetrie, den jeweiligen chemischen Zusammensetzungen und den Restriktionen auf volle Ausordnung bei ausschließlicher Besetzung der OT- und OH-Lagen verträglich sind (Abb. 135 für eine Illustration der möglichen Dekorationen im Falle des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$, Tab. 58 schematisch für alle Phasen).

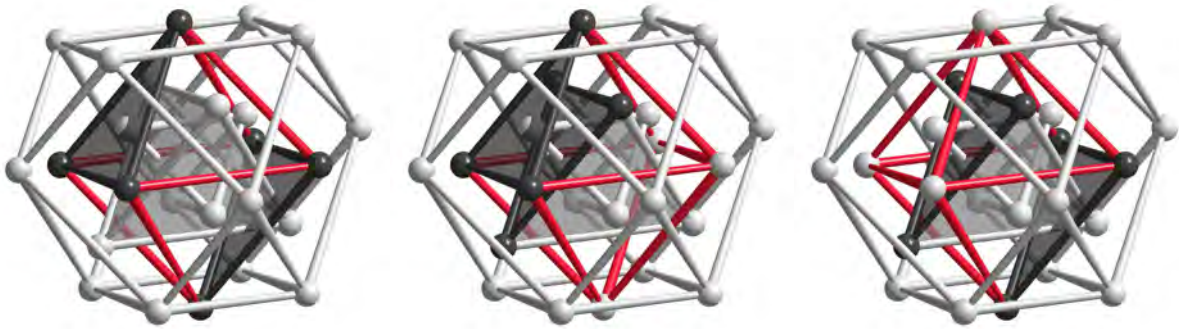


Abb. 135: Mögliche Dekorationen der OT- und OH-Lagen eines rhomboedrisch symmetrischen γ -Messing Clusters für die Zusammensetzung $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$. Im links abgebildeten Fall sind ausschließlich die OH-Lagen durch Ir-Atome besetzt (Dekoration D_4 in Tab. 58), in den beiden anderen Fällen sind es jeweils eine Hälfte der OH-Lagen, sowie die Basislage des äußeren Tetraeders (Dekorationen D_5 (mitte) und D_6 (rechts) in Tab. 58). Die dreizählige Drehachse verläuft in der gewählten Orientierung der Cluster durch die Mittelpunkte der linken, oberen und rechten, unteren kuboktaedrischen Dreiecksfläche.

Tab. 58: Mögliche Ausprägungen des Färbeproblems für die Phasen $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$.

D_i	OT_3^Δ	OT_1°	OH_3^∇	OH_3^Δ	Zusammensetzung
$i = 1$	Ir ●	Ir ●	Zn ○	Zn ○	$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ $\chi_{\text{Ir}} \approx 15,4\%$
2	Zn ○	Ir ●	Ir ●	Zn ○	
3	Zn ○	Ir ●	Zn ○	Ir ●	
4	Zn ○	Zn ○	Ir ●	Ir ●	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ $\chi_{\text{Ir}} \approx 23,1\%$
5	Ir ●	Zn ○	Ir ●	Zn ○	
6	Ir ●	Zn ○	Zn ○	Ir ●	
7	Zn ○	Ir ●	Ir ●	Ir ●	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ $\chi_{\text{Ir}} \approx 26,9\%$
8	Ir ●	Ir ●	Ir ●	Zn ○	
9	Ir ●	Ir ●	Zn ○	Ir ●	

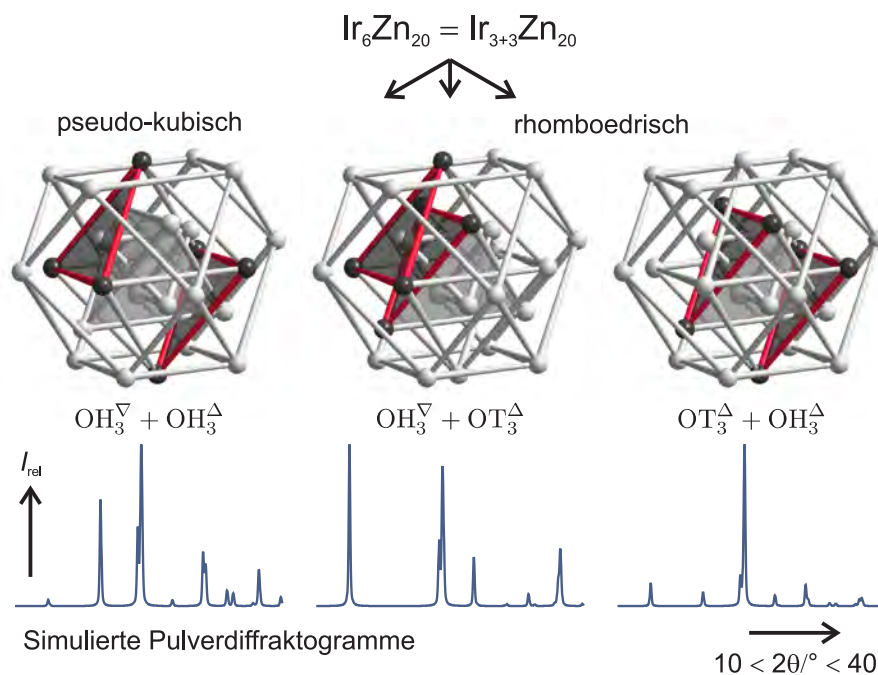


Abb. 136: Experimentelle Auflösung des Färbproblems durch Pulverröntgenbeugung. Abgebildet sind die drei möglichen, voll ausgeordneten Dekorationen (D_4 bis D_6 in Tab. 58) des γ -Messing Clusters, die mit der trigonalen Symmetrie und der chemischen Zusammensetzung $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ im Einklang stehen. Jedem Cluster ist ein simuliertes Pulverbeugungsdiagramm zugeordnet, das den Vergleich mit dem experimentell erhaltenen Diffraktogramm des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ ermöglicht (vgl. Abb. 141). Obwohl eine pseudo-kubische Ausordnung des Ir auf die oktaedrischen Lagen des γ -Messing Clusters möglich wäre (d. h. eine kubische Phase dieser Zusammensetzung voll ausgeordnet vorliegen könnte), wird die rechte Dekoration des Clusters realisiert ($\text{OT}_3^\Delta + \text{OH}_3^\Delta \cong D_6$).

Schlußfolgerungen Bezüglich des Färbproblems ergeben sich für die unterschiedlich zusammengesetzten γ -Messing Phasen $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ die folgenden Resultate:

- (i) Im Falle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ muß die Dekoration mit der kubischen Symmetrie der Phase vereinbar sein. Dazu müssen die OT- und OH-Lagen jeweils vollständig durch Atome der gleichen Sorte besetzt werden, und zwar, entsprechend der Zusammensetzung, die OT-Lagen durch Ir und die OH-Lagen durch Zn. Von den drei möglichen Dekorationen, erfüllt nur die Dekoration D_1 die genannten Randbedingungen.
- (ii) Im Falle des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ erfordert die Zusammensetzung der Phase die Besetzung der OT_1° -Lage, weshalb die drei möglichen Dekorationen zwangsläufig trigonale Symmetrie besitzen müssen. Welche Dekoration realisiert ist, läßt sich durch die Verfeinerung entsprechender Strukturmodelle, die sich nur in ihrer Dekoration unterscheiden, entscheiden (die Richtung der geometrischen Verzerrung hin zu größeren oder kleineren pseudo-kubischen Winkeln ergibt sich bereits aus der Verfeinerung der Gitterparameter, unabhängig von der gewählten Dekoration). Die realisierte Dekoration geht im Falle der Ir-Zn-Phasen, aufgrund des hohen Röntgenkontrastes dieser Elemente, eindeutig als das Strukturmodell mit den minimalen Gütefaktoren aus der Einkristallstrukturverfeinerung hervor. Im Falle des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ erweist sich D_8 als die auf diese Weise experimentell nachweisbare Dekoration.
- (iii) Im Falle des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ besitzt mit D_4 ebenfalls eine der drei möglichen Dekorationen die Möglichkeit zur Realisierung unter kubischer Symmetrie. Allerdings ist die Dekoration al-

lein nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung hierfür. Auch in diesem Fall gilt, daß diejenige Dekoration als realisiert zu gelten hat, die in der Verfeinerung eines entsprechenden Strukturmodells, die besten Güterwerte liefert. Aufgrund der deutlich unterscheidbaren Intensitätsmodulationen der Beugungsdiagramme ergibt sich die richtige Dekoration einfach aus dem visuellen Vergleich berechneter und beobachteter Pulverdiffraktogramme (Abb. 136). Für $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ ist das die Dekoration D_6 .

15.3 Kristallstrukturen des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$

15.3.1 Kristallstruktur des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$

Methodik Im Falle des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ erfolgte die Verfeinerung der Kristallstrukturdaten an Laborpulverdaten. Begründen ließ sich dies aufgrund der großen Ähnlichkeit des beobachteten Reflexmusters mit denen des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$, vor allem im niedrigen Beugungswinkelbereich, $2\theta < 42^\circ$.

Verfeinerungsstrategie Als Startmodell für die *Rietveld*-Verfeinerung wurden die Einkristallstrukturdaten des bereits vorher strukturell charakterisierten $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ verwendet, von denen die Gitterparameter a und c , sowie alle freien Parameter der Atomkoordinaten verfeinert wurden. Um die Zahl der verfeinerten Parameter gering zu halten, und weil aufgrund der Datenqualität eine Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern ohnehin nicht geboten erschien, wurde jeweils nur ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter B_{iso} für alle Atome einer Sorte verfeinert.⁷⁹ Alle Besetzungsfaktoren blieben, einem voll ausgeordneten Strukturmodell entsprechend, auf Eins fixiert. Von den mit der Zusammensetzung $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ in Einklang stehenden Strukturmodellen, die sich nur in der Dekoration des γ -Messing Clusters durch Ir-Atome unterscheiden, wurden die Pulverbeugungsdiagramme berechnet und dem experimentell erhaltenen Diffraktogramm gegenübergestellt. Dasjenige der simulierten Pulverdiffraktogramme, welches die Intensitätsmodulation des beobachteten Reflexmusters am Besten widerspiegelte, wurde als das die korrekte Struktur repräsentierende angesehen.

Kristallstruktur In Tab. 59 sind die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung nach der *Rietveld*-Methode wiedergegeben.

⁷⁹Diese Vorgehensweise wird praktisch dadurch legitimiert, daß bei einer freien Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter vereinzelt negative Werte auftreten, denen keine physikalische Bedeutung zukommt. Die insgesamt gute Anpassung der Pulverdaten, sowie das experimentell beobachtete Intensitätsmuster stimmen davon unbenommen mit dem vorgeschlagenen ausgeordneten Strukturmodell überein.

Tab. 59: Kristallstrukturdaten des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ (Pulverprobe aa01). Zusätzlich zu den üblichen Angaben sind die Lagensymbole (z. B. CO_3^Δ) und zum Vergleich mit den verfeinerten Koordinaten $(x, y, z)_r$ die Werte der Idealkoordinaten $(x, y, z)_i$ angegeben (als Vielfache von $1/9$; es gilt allgemein $n/9 = 0, \bar{n}$ und im speziellen für $z_i(\text{Zn5})$ $0, \bar{9} = 1 \cong 0$). In der Raumgruppe $R\bar{3}m$, $a = 1271,12(7)$ pm und $c = 796,02(5)$ pm, sind die speziellen Punktlagen $3a$ ($00z$), $9b$ ($x\bar{x}z$) und die allgemeine Lage $18c$ (xyz) besetzt; *Wyckoff*-Sequenz: cb^6a^2 . Der z_r -Parameter des Atoms Ir8 wurde während der Verfeinerung auf den Wert $0, \bar{6}$ fixiert. Für die Umrechnung der *Debye-Waller* Faktoren B in die Auslenkungsparameter U gilt: $B = 8\pi^2 U$.

Atom	Lage ($\uparrow c$)		$x_i/\frac{1}{9}$	$y_i/\frac{1}{9}$	$z_i/\frac{1}{9}$	x_r	y_r	z_r	f	$B_{\text{iso}}/10^4 \text{ pm}^2$
Zn1	9b	CO_3^Δ	5	4	7	0,560(1)	0,440(1)	0,811(9)	1	2,5(2)
Zn2	9b	OH_3^∇	4	5	8	0,447(1)	0,553(1)	0,960(6)	1	$B_{\text{iso}}(\text{Zn1})$
Zn3	3a	IT_1°	0	0	3	0	0	0,32(1)	1	$B_{\text{iso}}(\text{Zn1})$
Ir4	9b	OT_3^Δ	5	4	4	0,5544(6)	0,4455(6)	0,502(9)	1	2,3(1)
Zn5	18c	CO_6^\square	3	3	9	0,322(2)	0,329(2)	0,010(9)	1	$B_{\text{iso}}(\text{Zn1})$
□	3a	CC_1°	0	0	0	0	0	0	1	–
Zn6	9b	IT_3^∇	4	5	5	0,412(1)	0,587(1)	0,66(1)	1	$B_{\text{iso}}(\text{Zn1})$
Ir7	9b	OH_3^Δ	5	4	1	0,5542(5)	0,4455(5)	0,139(9)	1	$B_{\text{iso}}(\text{Ir4})$
Zn8	3a	OT_1°	0	0	6	0	0	$0, \bar{6}_{\text{fix}}$	1	$B_{\text{iso}}(\text{Zn1})$
Zn9	9b	CO_3^∇	4	5	2	0,448(1)	0,552(1)	0,33(1)	1	$B_{\text{iso}}(\text{Zn1})$

Tab. 60: Kristallographische und technische Details der *Rietveld*-Verfeinerung des Ir₆Zn₂₀.

<i>Messbedingungen</i>		
Probe		aa01
Diffraktometer; Generator Einstellungen	X'Pert MPD; 40 kV, 40 mA	
Divergenzblende/°		1,000
Empfangsblende/mm		0,100
Messbereich, Schrittweite (2θ)/°		10–100, 0,030
Messzeit pro Schritt/s		20
Messweise		kontinuierlich
Strahlung; Sekundärmonochromator		Cu-K α ; Graphit
<i>Globale Parameter</i>		
Anzahl Variable		32
Nullpunktverschiebung		0,038(3)
Typ der Profildfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung	nach Korrektur verfeinert als Polynomfunktion sechsten Grades	
<i>Strukturdaten</i>		
Raumgruppe (Nr.)		<i>R</i> 3 <i>m</i> (160)
<i>a</i> /pm		1271,12(7)
<i>c</i> /pm		796,02(5)
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³		1113,857
Formeleinheit; Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>		Ir ₆ Zn ₂₀ ; 3
Molmasse/g mol ⁻¹		7382,76
Röntgenographische Dichte ρ_X /g cm ⁻³		11,00
<i>Profilparameter</i>		
Untergrundparameter Nr. 1		97,4(3)
Untergrundparameter Nr. 2		3,0(9)
Untergrundparameter Nr. 3		-0,11(6)
Untergrundparameter Nr. 4		0,0015(9)
Untergrundparameter Nr. 5		-0,000007(4)
Signalbreitenkoeffizient <i>U</i>		0,13(2)
Signalbreitenkoeffizient <i>V</i>		-0,11(2)
Signalbreitenkoeffizient <i>W</i>		0,041(5)
Signalformparameter Nr. 1		0,92(9)
Signalformparameter Nr. 2		-0,004(2)
<i>Residualwerte</i>		
<i>R_e</i> /%		5,371
<i>R_p</i> /%		19,646
<i>R_{wp}</i> /%		27,244
<i>R_B</i> /%		14,233
GOF		25,725
<i>d</i> -Statistik		0,272

15.3.2 Kristallstruktur des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$

Kristallauswahl Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle ließen sich auch im Falle des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ aus wärmebehandelten Schmelzlingen gewinnen. Allerdings war hierzu eine intensivere Vorauswahl vonnöten, da sich die aufgefundenen und vermessenen Partikel fast alle als verzwilligt erwiesen (kubisch-rhomboedrische Transformationszwillinge, z. B. **wh14**), wobei meist eine Zwillingsdomäne im Volumenanteil dominierte. Die Strukturlösung und -verfeinerung gelang mit den Intensitätsdaten eines volumenmäßig kleinen und von Verzwilligungserscheinungen beinahe freien Kristalls (**ir4m**), die Strukturverfeinerung an einem größeren, verzwilligten Kristall (**wh14**) gelang jedoch nicht mit einem zufriedenstellenden Ergebnis.

Kristallstruktur $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ kristallisiert in der azentrischen trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 160) mit den Gitterparametern $a = 1286,15(6)$ pm und $c = 778,78(5)$ pm (hexagonales Achsensystem). Die rhomboedrisch zentrierte Elementarzelle umfasst 78 Atome, *Pearson*-Symbol $hR78$. Die kristallographischen Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tab. 61 und Tab. 62 wiedergegeben. Technische Details zur Einkristallstrukturanalyse fasst Tab. 63 zusammen. Eine Beschreibung des γ -Messing Clusters des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ gibt Abb. 137.

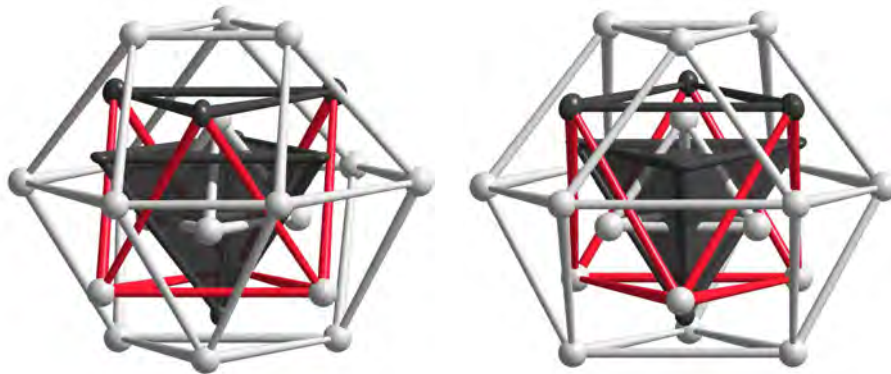


Abb. 137: Vorder- und Rückansicht des rhomboedrisch verzerrten γ -Messing Cluster, wie er in der Kristallstruktur des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ vorgefunden wird (Kristall **ir4m**). Die Verzerrung ist mit bloßem Auge gut an der entlang c , d. h. in vertikaler Richtung gestauchten Form des inneren Tetraeders zu erkennen. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung der anisotrop verfeinerten Ir-Atome sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gezeichnet.

Tab. 61: Kristallstrukturdaten des Ir₇Zn₁₉ (Kristall ir4m). Zusätzlich zu den üblichen Angaben sind die Lagen-symbole (z. B. CO₃^Δ) und zum Vergleich mit den verfeinerten Koordinaten $(x, y, z)_r$ die Werte der Idealkoordinaten $(x, y, z)_i$ angegeben (als Vielfache von 1/9; es gilt allgemein $n/9 = 0, \bar{n}$ und im speziellen für z_i (Zn5) $0, \bar{9} = 1 \cong 0$). In der Raumgruppe $R\bar{3}m$, $a = 1286,15(6)$ pm und $c = 778,78(5)$ pm, sind die speziellen Punktlagen $3a$ ($00z$), $9b$ ($x\bar{x}z$) und die allgemeine Lage $18c$ (xyz) besetzt; *Wyckoff*-Sequenz: cb^6a^2 . Der z_r -Parameter des Atoms Ir8 wurde während der Verfeinerung auf den Wert $0, \bar{6}$ fixiert. Die Angabe der Auslenkungsparameter erfolgt in 10^4 pm². Für die Ir-Atome sind äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} angegeben (die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} der Ir-Atome finden sich in Tab. 62), für die Zn-Atome sind es die isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} .

Atom	Lage ($\uparrow c$)	$x_i/\frac{1}{9}$	$y_i/\frac{1}{9}$	$z_i/\frac{1}{9}$	x_r	y_r	z_r	f	$U_{iso/eq}/\text{pm}^2$
Zn1	9b CO ₃ ^Δ	5	4	7	0,5840(5)	0,4160(5)	0,753(2)	1	123(18)
Ir2	9b OH ₃ [∇]	4	5	8	0,4511(2)	0,5489(2)	0,9045(9)	1	107(7)
Zn3	3a IT ₁ [◦]	0	0	3	0	0	0,186(2)	1	87(16)
Ir4	9b OT ₃ ^Δ	5	4	4	0,5497(2)	0,4503(2)	0,4320(9)	1	65(6)
Zn5	18c CO ₆ [◊]	3	3	9	0,2996(4)	0,3364(7)	0,012(1)	1	110(7)
□	3a CC ₁ [◦]	0	0	0	0	0	0	1	–
Zn6	9b IT ₃ [∇]	4	5	5	0,4120(5)	0,5880(5)	0,580(1)	1	119(17)
Zn7	9b OH ₃ ^Δ	5	4	1	0,5480(5)	0,4520(5)	0,077(2)	1	173(25)
Ir8	3a OT ₁ [◦]	0	0	6	0	0	0, $\bar{6}_{\text{fix}}$	1	78(5)
Zn9	9b CO ₃ [∇]	4	5	2	0,4504(4)	0,5496(4)	0,251(2)	1	34(17)

Tab. 62: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm²) der Ir-Atome des Ir₇Zn₁₉.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ir2	83(11)	U_{11}	132(13)	8(6)	$-U_{23}$	26(13)
Ir4	84(11)	U_{11}	32(9)	8(5)	$-U_{23}$	46(13)
Ir8	69(6)	U_{11}	96(9)	0	0	35(3)

Tab. 63: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Ir₇Zn₁₉.

Probe	whir4m
Chemische Formel	Ir ₇ Zn ₁₉
Kristallographische Formel (Formeleinheit)	Ir ₇ Zn ₁₉
$x_{\text{Ir}}/\%$	26,9
Molmasse/g mol ⁻¹	7762,29
Kristallsystem, Raumgruppentyp, Pearson-Symbol	trigonal, $R\bar{3}m$ (Nr. 160), hR 78
Z	3
a/pm	1286,15(6)
c/pm	778,78(5)
$V/10^6 \text{ pm}^3$	1115,65(10)
Röntgenographische Dichte $\rho_X/\text{g cm}^{-3}$	11,553
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	92,244
Kristallfarbe, -glanz	silberfarben, metallisch
Kristallform, -habitus	polyedrisch, prismatisch
Kristallabmessungen/ mm^3	$0,02 \times 0,03 \times 0,03$
Diffraktometer	IPDS (Stoe & Cie.)
Strahlung	Mo- $K\alpha$
Monochromator	Graphit
T/K	293(2)
Abstand Kristall-IP/mm	40
$\phi_{\text{min}} - \phi_{\text{max}}/^\circ$	0–180; 180–360
$\Delta\phi/^\circ$	2
Belichtungszeit/min	6; 13
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}/^\circ$	6,34–65,88
Miller Index Bereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-19 \leq k \leq 19$ $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl gemessener Reflexe	9659
Vollständigkeit des Datensatzes/%	100,0
Datenreduktion	IPDS-Software, ^[238] X-RED, ^[239] X-SHAPE ^[240]
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallflächenindizierung
min/max Transmission	0.0985 / 0.1841
Anzahl unabhängiger Reflexe nach Mittelung	1016
R_{int}	0.1772
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97) ^[241]
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix (SHELXL-97) ^[241]
Anzahl verwendeter Reflexe	1016
davon beobachtet ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	693
Anzahl Parameter	35
$R_1(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0674
$R_1(F)$ (alle Daten)	0,0990
Gewichtungsfaktor	0,1121
$wR_2(F^2)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,1670
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0,1861
Goodness of Fit (F^2)	1,022
Absolute Struktur Parameter x	0,68(11)
Extinktionskoeffizient	0,00021(5)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}/\Delta\rho_{\text{max.}}$ ($10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$)	-6,687 / 8,538

Zwillingsproblematik Die beobachtete Zwillingsbildung bei Kristallen des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ liefert Indizien für die Existenz einer kubischen Hochtemperaturphase, aus der die rhomboedrisch verzerrte Phase beim Abkühlen entsteht. Weil nach der Gruppe-Untergruppe-Beziehung nur eine der vier entlang der kubischen Raumdiagonale verlaufenden dreizähligen Drehachsen erhalten bleibt, es aber keine äußeren Restriktionen dafür gibt, welche der vier ursprünglichen dreizähligen Drehachsen ihre Rolle als Symmetrieelement in der niedrigsymmetrischeren Struktur weiterhin erfüllt, und weil die Umwandlung an unterschiedlichen Orten des kubischen Einkristalls zur gleichen Zeit gleichermaßen wahrscheinlich induziert werden kann, ist eine Zwillingsbildung wenn nicht unvermeidlich, so doch sehr wahrscheinlich. Die möglichen Orientierungen der einzelnen Zwillingsdomänen illustriert Abb. 138.

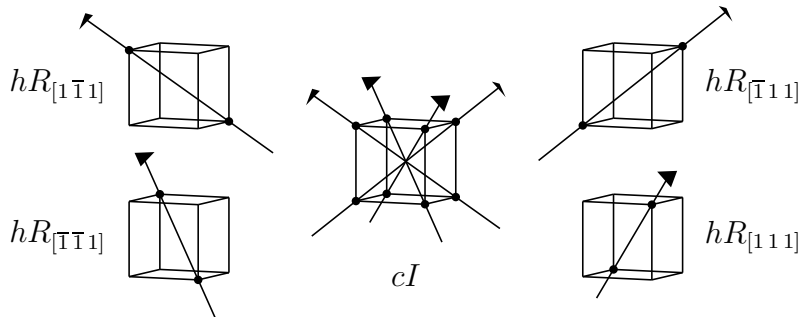


Abb. 138: Mögliche Orientierungen von Zwillingsdomänen in sich aus dem kubischen ableitenden rhomboedrischen Kristallen. Die kubische Symmetrie wird von vier, sich unter einem Winkel von $\phi = \cos^{-1}(\frac{1}{3}) \approx 70,53^\circ$ bzw. dem supplementären Winkel von $\phi = \cos^{-1}(-\frac{1}{3}) \approx 109,47^\circ$ schneidenden, dreizähligen Drehachsen erzeugt. In den rhomboedrischen Kristallen bleibt jeweils nur eine dieser Achsen erhalten, was zu vier möglichen Orientierungen von Zwillingsdomänen führt (eine Umkehrung der Pfeilrichtungen führt nur zu einer äquivalenten Koordinatenbeschreibung derselben Struktur).

Die Punktgruppe der kubischen Hochtemperaturphase, $\bar{4}3m$, ist von der Ordnung 24, die der trigonalen Tieftemperaturphase, $3m$, von der Ordnung 6, demnach existieren vier mögliche Orientierungsvarianten. Die gegenseitige Umwandlung einer Zwillingsdomäne in eine andere wird dabei durch die bei der Symmetrierniedrigung verlorengegangene Symmetrie (hier: der vierzähligen Drehinversionsachse) vermittelt.

Die Verzwilligung resultiert in einer komplexen Domänenstruktur, wobei jede Domäne durch eine der möglichen Orientierungsvarianten gebildet wird (Abb. 139 zeigt exemplarisch die HRTEM-Abbildung einer solchen Domänenstruktur).

Bestimmung des Zwillingsgesetzes Die Transformation einer Zwillingsdomäne in eine andere wird durch ein Zwillingsgesetz beschrieben. Es handelt sich hierbei um die Matrix \mathbf{Z}_{ij} , welche die Orientierungsbeziehung zweier Zwillingsdomänen i und j zueinander angibt, und zwar bezüglich ihrer realen Achsensysteme $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ und ihrer reziproken Koordinaten (h, k, l) . Diese kann im Rahmen eines Beugungsexperimentes aufgefunden werden, indem zunächst für jede Elementarzelle, mit der eine der jeweiligen Zwillingsdomänen beschrieben wird, deren Lage in Bezug auf das Achsensystem des Diffraktometers ermittelt wird. Der Zusammenhang zwischen der reziproken hexagonal rhomboedrischen Elementarzelle einer beliebig orientierten, einkristallinen Domäne des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ und dem Diffraktometerkoordinatensystem wird in diesem Sinne durch

$$(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)_{hR}^T = \mathbf{O}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})_{\text{IPDS}}^T \quad (15.3.1)$$

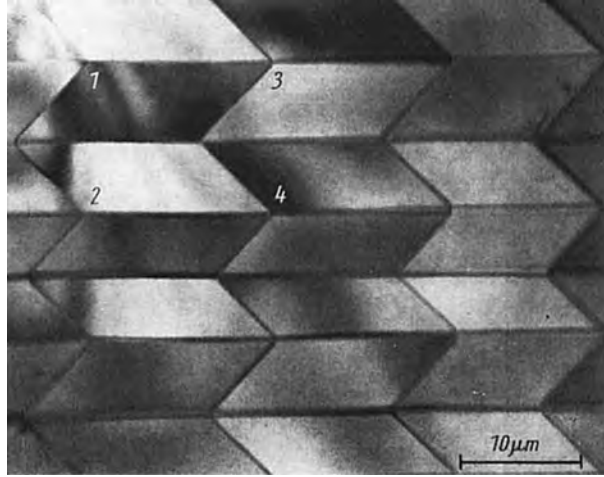


Abb. 139: Domänenbildung in rhomboedrisch verzerrten γ -Messingphasen. Im abgebildeten Beispiel einer hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Hellfeld-Abbildung der Realstruktur des Al_8Mn_5 lassen sich vier, durch Ziffern bezeichnete, verschiedenartig orientierte, mikrometergroße Domänen unterscheiden (aus [478], S. 44). Die abgebildete Domänenanordnung minimiert die Verzerrungen, die sich im Zuge der Phasenumwandlung ergeben.

beschrieben. Darin ist \mathbf{O} die *Orientierungsmatrix*, durch welche allgemein die Lage des reziproken Gitters eines Kristalls relativ zum Achsensystem des Einkristalldiffraktometers beschrieben wird, und zwar durch die Angabe der Komponenten der Basisvektoren des einen bezüglich der Basisvektoren des anderen Systems. Im Falle des verwendeten *Image Plate Diffraction Systems* entspricht die Richtung der \mathbf{x} -Achse der umgekehrten Ausbreitungsrichtung des Röntgenstrahls und die \mathbf{z} -Richtung des Diffraktometerkoordinatensystems koinzidiert mit der ϕ -Achse des Einkristalldiffraktometers. Die Position der \mathbf{y} -Achse ergibt sich dann aus der Forderung nach einem konventionellen, rechtshändigen Koordinatensystem. Die Unterscheidung mehrerer, gleichzeitig vorhandener Domänen in einem Zwillingskristall des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ erfolgt in Gl. (15.3.1) durch die Angabe eines Indizes. Aus der Kenntnis der Orientierungsmatrizen \mathbf{O}_i und \mathbf{O}_j zweier Domänen i und j bestimmt sich die Zwillingsmatrix \mathbf{Z}_{ij} gemäß den Gleichungen

$$\mathbf{O}_j = \mathbf{Z}_{ij}^* \mathbf{O}_i \quad \Rightarrow \quad \mathbf{Z}_{ij}^* = \mathbf{O}_j \mathbf{O}_i^{-1} \quad (15.3.2)$$

und

$$\mathbf{Z}_{ij} = (\mathbf{Z}_{ij}^*)^{-1} \quad (15.3.3)$$

Im Fall des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ wurde ein aus drei röntgenographisch unterscheidbaren Domänen zusammengesetzter Kristall (wh14m)⁸⁰ mit den folgenden metrischen Daten (IPDS-Daten) vermessen:

⁸⁰Idealerweise erwartet man, infolge des beschriebenen Symmetriezusammenhangs zwischen der kubischen γ -Messingphase und der rhomboedrischen Verzerrungsvariante, vier Zwillingsdomänen. Das im konkreten Fall nur drei Zwillingsdomänen anhand ihrer Metrik identifiziert werden konnten, ist vermutlich auf das angewandte Indizierungsverfahren zurückzuführen, das primär nicht darauf angelegt (bzw. optimiert) ist, individuelle Domänen in einem Mehrlingsdatensatz zu erfassen.

	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3
Anteil indizierbarer Reflexe	4795/7211 (66,5%)	1919/7211 (26,6%)	507/7211 (7,0%)
a/pm	1281,2(3)	1281,1(3)	1288,9(8)
c/pm	785,0(1)	785,1(1)	771,1(5)
$V/10^6 \text{ pm}^3$	1115,9(0,4)	1115,7(0,4)	1109,4(1,2)
c/a	0,613	0,613	0,598

Dabei unterscheiden sich Zelle 1 und Zelle 2 außer in ihrer Orientierung metrisch kaum voneinander. Das beobachtete c/a -Verhältnis liegt mit 0,613 fast exakt bei, aber noch oberhalb des kubischen Idealwertes von $\sqrt{\frac{3}{8}} \approx 0,612$. Dagegen weicht die Metrik der dritten bestimmten Zelle von der der beiden anderen ab und ihr c/a -Verhältnis liegt zwar noch nahe bei, nun aber unterhalb des kubischen Idealwertes. Dem entspräche strenggenommen eine unterschiedliche Ausprägung der rhomboedrischen Verzerrung, einmal mit $\alpha_{rI} > 90^\circ \cong (c/a)_{hR} < \sqrt{\frac{3}{8}}$ und das andere mal mit $\alpha_{rI} < 90^\circ \cong (c/a)_{hR} > \sqrt{\frac{3}{8}}$. Im speziellen Fall muß man allerdings die inhärente Ungenauigkeit der mit einem IPDS bestimmten Gitterparameter berücksichtigen, die mit systematischen Meßfehlern in der beobachteten Größenordnung behaftet sein können. Die angegebenen Standardabweichungen der Gitterparameter berücksichtigen lediglich die statistisch zu erwartenden Fehler der Meßwerte und unterschätzen den wahren Fehler tendenziell. Zusätzlich hierzu sind die metrischen Daten von Zelle 3 durch eine allgemein größere Unsicherheit gekennzeichnet, die ihre Ursache auch darin haben dürfte, daß es sich bei Zelle 3 um die Elementarzelle der Zwillingdomäne handelt, die den geringsten Anteil am Gesamtvolumen des Kristalls ausmacht, insofern nur 7% der gemessenen Reflexe von dieser Zelle beschrieben werden. Allerdings stimmt Zelle 3 besser mit dem Erwartungswert aus Pulverdaten überein.⁸¹ Im Mittel über alle Zellen stimmt die bestimmte Metrik allerdings gut mit der für $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ zu erwartenden überein.

Für jede der beschriebenen Zellen kann eine Orientierungsmatrix angegeben werden, und zwar

$$\mathbf{O}_1 = \begin{pmatrix} 0,083166 & 0,012629 & -0,032349 \\ 0,012909 & 0,009324 & -0,088705 \\ -0,014843 & 0,126032 & 0,011075 \end{pmatrix}, \quad (15.3.4)$$

$$\mathbf{O}_2 = \begin{pmatrix} -0,037477 & 0,079923 & 0,018222 \\ 0,009873 & 0,036843 & 0,081677 \\ 0,106046 & 0,058647 & -0,039251 \end{pmatrix} \text{ und} \quad (15.3.5)$$

$$\mathbf{O}_3 = \begin{pmatrix} -0,013408 & -0,084564 & -0,026459 \\ 0,040639 & -0,030893 & -0,073613 \\ 0,100888 & -0,038438 & 0,071846 \end{pmatrix}, \quad (15.3.6)$$

⁸¹Es kann übrigens nicht gänzlich ausgeschlossen werden, daß es sich bei dem beschriebenen Phänomen nicht um ein Artefakt der Messung handelt, sondern um eine weitere, zu unterscheidende rhomboedrische Phase. Anhand der vorgestellten Daten allein, erscheint es jedoch unzulässig, einen solchen Schluß zu ziehen. Die alternative Erklärung, daß ein Teil einer möglichen kubischen Hochtemperaturphase beim Abschrecken der Probe abgefangen wurde und sich im Beugungsbild wiederfinden läßt, kann ausgeschlossen werden, da sich in diesem Fall nur eine weitere Domäne mit *idealem* Achsenverhältnis beobachten ließe (Zelle 1 und 2 liegen nahe am idealen Achsenverhältnis, beschreiben aber zwei Domänen; Zelle 3 beschreibt eine Domäne, weicht aber stark vom idealen Achsenverhältnis ab).

woraus sich die jeweiligen Orientierungsbeziehungen

$$\mathbf{Z}_{12}^* = \begin{pmatrix} -0,331311 & -0,001268 & 0,667441 \\ 0,333485 & -1,000816 & 0,332955 \\ 1,334772 & -0,002851 & 0,331795 \end{pmatrix} \cong \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 2 \\ 1 & \bar{3} & 1 \\ 4 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (15.3.7)$$

$$\mathbf{Z}_{23}^* = \begin{pmatrix} -0,662225 & -0,334469 & -0,329329 \\ -0,321322 & -0,670015 & 0,332044 \\ -1,356796 & 1,348751 & 0,346295 \end{pmatrix} \cong \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \bar{2} & \bar{1} & \bar{1} \\ \bar{1} & \bar{2} & 1 \\ \bar{4} & 4 & 1 \end{pmatrix}, \quad (15.3.8)$$

$$\mathbf{Z}_{31}^* = \begin{pmatrix} -0,666521 & 1,002851 & 0,331798 \\ -0,332285 & 1,009396 & -0,322805 \\ -1,344228 & 0,010595 & -0,330039 \end{pmatrix} \cong \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \bar{2} & 3 & 1 \\ \bar{1} & 3 & \bar{1} \\ \bar{4} & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \quad (15.3.9)$$

$$(15.3.10)$$

nach Gl. (15.3.2) berechnen ließen. Es gilt allgemein: $\mathbf{Z}_{ij}^* = (\mathbf{Z}_{ji}^*)^{-1}$. Nach Gl. (15.3.3) erhält man anschließend:

$$\mathbf{Z}_{12} = (\mathbf{Z}_{12}^*)^{-1} = \mathbf{Z}_{12}^*, \quad (15.3.11)$$

$$\mathbf{Z}_{23} = (\mathbf{Z}_{23}^*)^{-1} = \mathbf{Z}_{23}^*, \quad (15.3.12)$$

$$\mathbf{Z}_{31} = (\mathbf{Z}_{23}^*)^{-1} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & \bar{2} \\ 1 & 2 & \bar{1} \\ 4 & \bar{4} & \bar{1} \end{pmatrix}. \quad (15.3.13)$$

Die vorgestellten Orientierungsbeziehungen sind im Einklang mit dem Bild einer kubisch-rhomboedrischen Transformationsverzwillingung, wie sie im folgenden am Beispiel der Matrix $\mathbf{Z}_{12}^* = \mathbf{Z}_{12}$ erläutert wird. Bezogen auf eine gemeinsame kubische Referenzstruktur existiert für jede Domäne eine Basistransformation in eine hexagonale Elementarzelle. Die hexagonale \mathbf{c} -Achse entspricht hierbei einer halben kubischen Raumdiagonalen, so daß acht mögliche Orientierungen für diese Achse existieren. Die hexagonalen \mathbf{a} - und \mathbf{b} -Achsen entsprechen jeweils einer kubischen Flächen-diagonalen. Zu jeder der möglichen \mathbf{c} -Richtungen existieren jeweils sechs mögliche Richtungen für die hexagonale \mathbf{a} -Achse (die Richtung der hexagonalen \mathbf{a} -Achse bestimmt dann zwangsläufig jene der \mathbf{b} -Achse). Zur Transformation der einen in die andere hexagonale Elementarzelle wird von einer hexagonalen Elementarzelle ausgehend zunächst die inverse Transformation in die gemeinsame kubische Elementarzelle vorgenommen und anschließend von dort in die hexagonale Elementarzelle der Zwillingsdomäne transformiert. Die kombinierte Transformation entspricht dem Zwillingsgesetz. So ergibt sich beispielsweise:

$$\mathbf{Z}_{12} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 2 \\ 1 & \bar{3} & 1 \\ 4 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & -\frac{1}{2} \\ \bar{1} & 1 & -\frac{1}{2} \\ 1 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & -\frac{1}{2} \\ 0 & \bar{1} & -\frac{1}{2} \\ \bar{1} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (15.3.14)$$

Entsprechendes gilt für die anderen Orientierungsbeziehungen.

Das obige Beispiel verdeutlicht außerdem, daß es in vielen Fällen zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Volumenanteile der einzelnen Domänen im Kristall kommt (aus Gründen, die bislang allerdings nicht verstanden sind). So gelingt es auch bei Verwendung der üblichen Algorithmen

(XPREP) das Individuum mit dem volumenmäßig größten Anteil am Zwillingskristall herauszufinden, insofern von den vier möglichen Varianten in obverser Aufstellung nur eine einen niedrigen internen R -Wert besitzt (z. B. Kristall $ir4m$: $R_{\text{int}}(\text{Var. 1}) = 0,466$, $R_{\text{int}}(\text{Var. 2}) = 0,432$, $R_{\text{int}}(\text{Var. 3}) = 0,448$, $R_{\text{int}}(\text{Var. 4}) = 0,207$).

Der Datensatz wurde auf das Vorhandensein einer zusätzlich vorliegenden, für rhomboedrische Kristalle möglichen, obvers-revers Verzwillingung geprüft, ohne jedoch die in [479] für diesen Fall benannten Kriterien erfüllt zu finden.

Verwachsungen mit $IrZn_2$ Zusätzlich zu den beschriebenen Zwillingsphänomenen bei einphasigem Ir_7Zn_{19} gibt es experimentelle Anhaltspunkte einer geordneten Verwachsung des Ir_7Zn_{19} mit der Ir-reicheren Nachbarphase $IrZn_2$ (bei Kristallen, die oberhalb von ≈ 950 °C abgeschreckten Phasen entstammen). Dies kann z. B. an Schnitten des reziproken Raumes verdeutlicht werden (Abb. 140). Die strukturellen Hintergründe einer solchen Verwachsung liegen bislang noch im Dunkeln, aufgrund der vielfältigen strukturellen Beziehungen zwischen der rhomboedrischen γ -Messing Phase Ir_7Zn_{19} und der $IrZn_3$ -verwandten Phase $IrZn_2$ scheint jedoch nichts dagegen zu sprechen.

Profilanpassungen Mit den nunmehr bekannten Strukturmodellen des Ir_6Zn_{20} und Ir_7Zn_{19} ließen sich Profilanpassungen nach der *Rietveld*-Methode durchführen, deren Ergebnisse in Abb. 141 wiedergegeben sind. Zum Vergleich ist den Verfeinerungen der rhomboedrischen γ -Messing Phasen eine Verfeinerung des kubischen Ir_4Zn_{22} gegenübergestellt, die auf Basis der neubestimmten Kristallstrukturdaten angefertigt wurde. Die verschiedenartig ausgeprägte rhomboedrische Verzerrung der Strukturen gibt sich durch ein Aufspalten der kubischen Reflexe zu erkennen (insbesondere des intensitätstärksten Reflexes bei etwa $2\theta = 42^\circ$). Die unterschiedliche Dekoration der Cluster durch Atome der Minoritätskomponente zeigt sich in einer veränderten Intensitätsmodulation, insbesondere der Reflexe im Kleinwinkelbereich unterhalb von $2\theta = 25^\circ$.

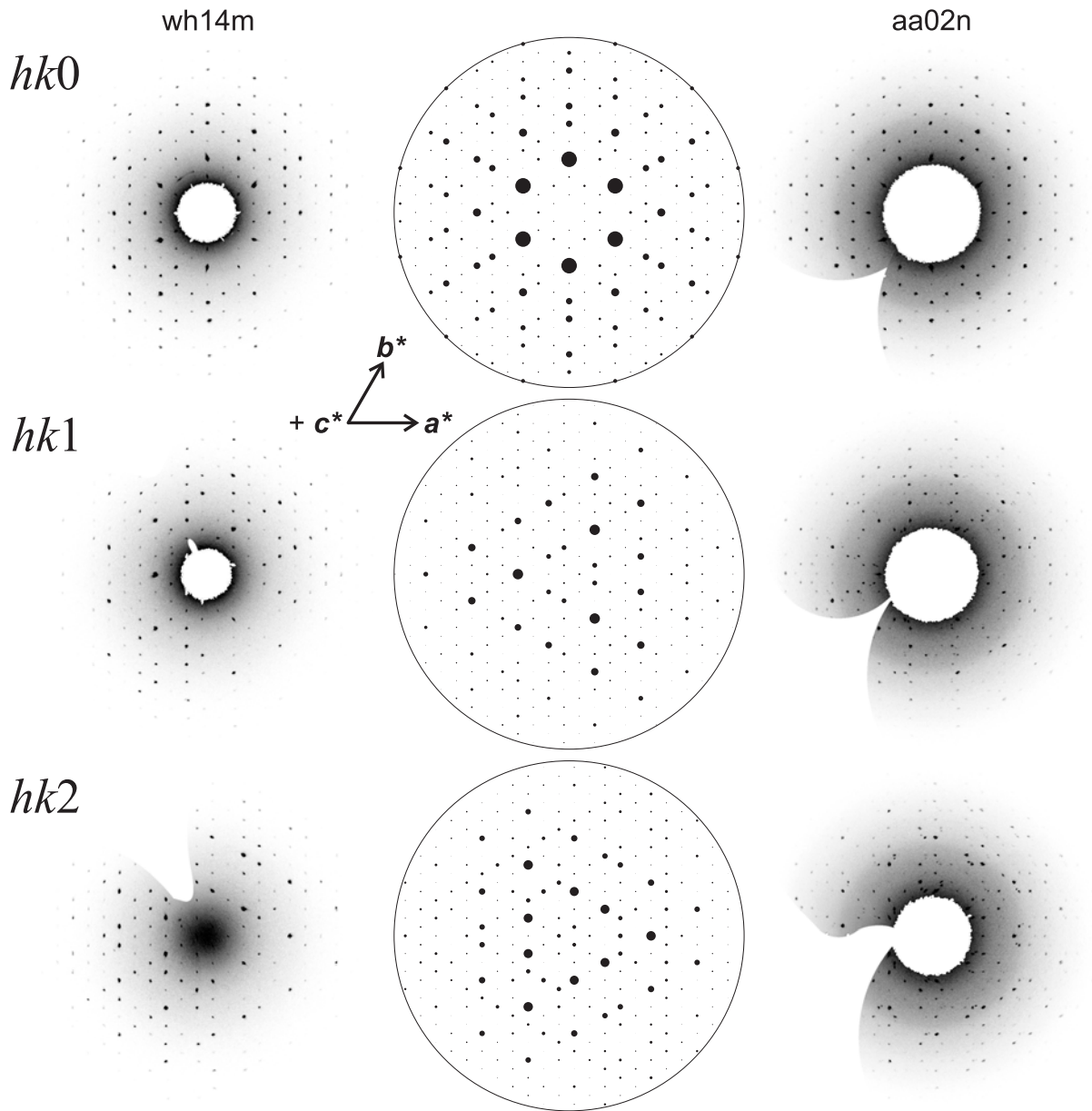


Abb. 140: Schnitte hkl ($l = 0, 1, 2$) des reziproken Raumes des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$. Im einzelnen sind abgebildet: beobachtete Schnitte der Kristalle wh14m (links) und aa02n (rechts), sowie berechnete Schnitte auf der Grundlage des an Kristall ir4m abgeleiteten Strukturmodells. Man beachte insbesondere die halbmondförmigen Reflexverteilungen im Schnitt $hk2$ der Probe aa02n, als Indiz für die Anwesenheit des IrZn_2 (siehe hierzu die Abbildungen in Abschnitt 24.3).

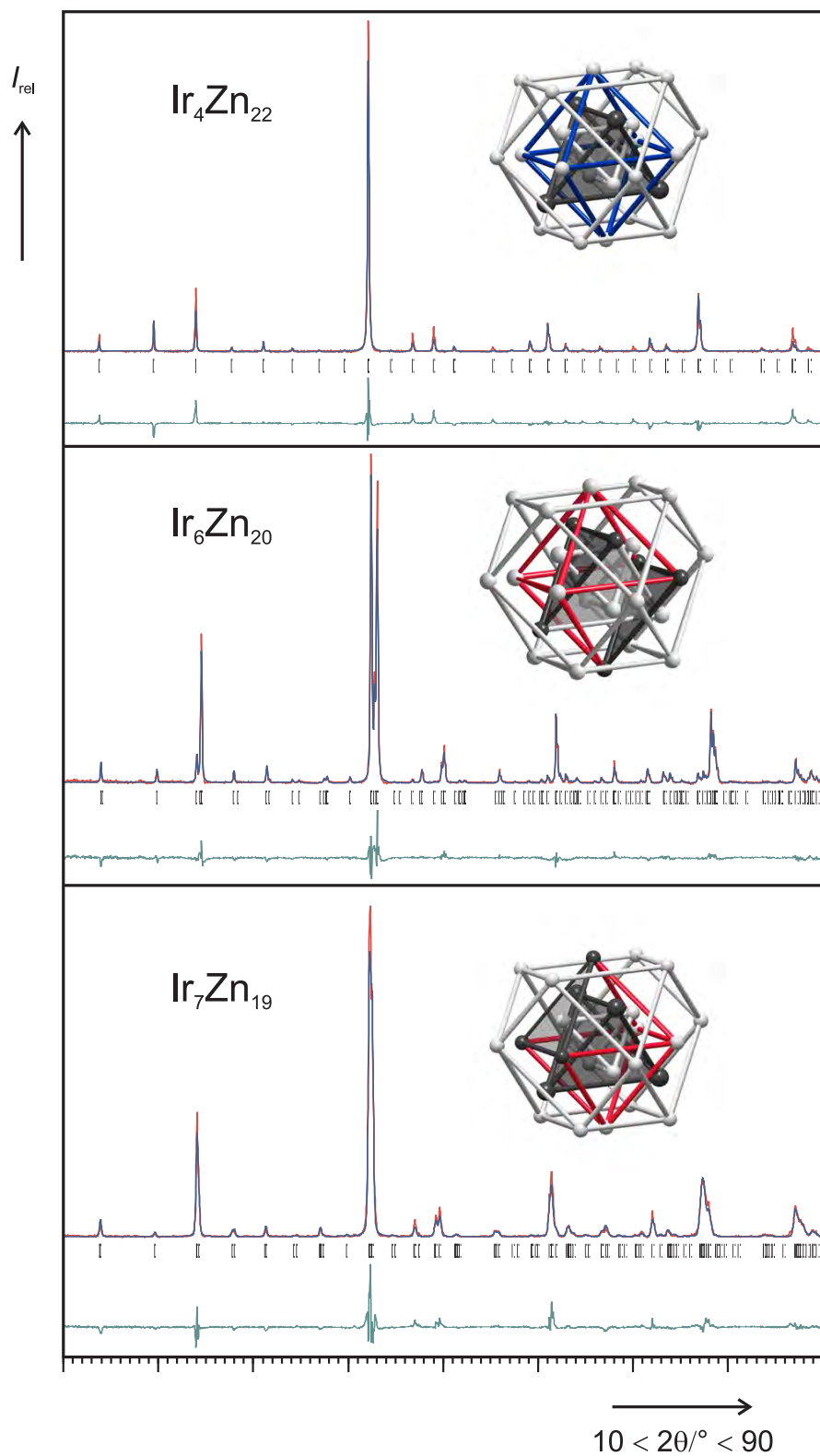


Abb. 141: Vergleichende Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerungen des kubischen $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ und der rhomboedrischen Verzerrungsvarianten $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$. Abgebildet sind die Messkurve (rot), die Profilanpassung (blau), die *Bragg*-Orte (schwarz) sowie die Differenzkurve (grün), sowie die zugehörige Dekoration des γ -Messing Clusters.

In allen Fällen kann eine zufriedenstellende Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Diffraktogramme festgestellt werden. Abweichungen sind vor allem für die intensivsten Reflexe festzustellen. Kleinere, speziell im Kleinwinkelbereich zu beobachtende, Abweichungen entsprechen in ihrer Charakteristik den bei IrZn₃ beobachteten Phänomenen, d. h. die beobachteten Reflexlagenverschiebungen wirken sich für jeden einzelnen Reflex in Richtung (bezüglich einer Verschiebung des Reflexortes zu niedrigerem bzw. höherem Beugungswinkel) und Betrag unterschiedlich aus.

Dies legt den Verdacht nahe, daß – ähnlich wie bei den Phasen des Al–Cr- und Al–Cu-Systems – eine zusätzliche strukturelle Ausdifferenzierung durch Domänenbildung stattfindet, die sich durch eine inkommensurable Modulation der γ -Messing Struktur beschreiben läßt.^[401, 402, 474, 476] Zur Klärung dieser Vermutung erscheint es angebracht die Realstruktur der kubischen und rhomboedrischen γ -Messing Phasen mittels hochauflösender Durchstrahlungselektronenmikroskopie (HR-TEM) in Kombination mit Feinbereichselektronenbeugung (SAED) in Hell- und, zur Sichtbarmachung der Domänenstruktur, Dunkelfeldabbildung zu untersuchen.

15.4 Strukturchemische Einordnung des Ir₆Zn₂₀ und des Ir₇Zn₁₉ als γ -Messing Phasen

Einleitung Einige wichtige kristallographische Kenngrößen der rhomboedrischen γ -Messing Phasen des Ir–Zn Systems, Ir₆Zn₂₀ und Ir₇Zn₁₉ sind in der folgenden Auswahl noch einmal zusammengefasst und denen der kubischen γ -Messing Phase gegenübergestellt (Tab. 64).

Tab. 64: Vergleichende Darstellung ausgewählter Strukturparameter der kubischen und rhomboedrischen γ -Messing Phasen.

	Ir ₄ Zn ₂₂	Ir ₆ Zn ₂₀	Ir ₇ Zn ₁₉
$\chi_{\text{Ir}}/\%$	15,4	23,1	26,9
Raumgruppentyp (Nr.)	$I\bar{4}3m$ (217)	$R\bar{3}m$ (160)	$R\bar{3}m$ (160)
Pearson Symbol	cI 52	hR 78	hR 78
a/pm	910,75(6)	1271,93(4)	1286,15(6)
c/pm	$= a$	796,17(3)	778,78(5)
$(c/a)_h$	$\sqrt{3/8} \approx 0,612$	0,626	0,606
α_{cI}	90	89,156	90,429
$d_{\text{min}}^{\text{Ir-Ir}}/\text{pm}$	448,5(4)	289,5(6)	282,7(8)

Neben dem Umstand, daß eine rhomboedrische Verzerrung hin zu größeren und kleineren pseudo-kubischen Winkeln erfolgt, fällt hierbei besonders auf, daß der minimale homonukleare interatomare Abstand zwischen den Ir-Atomen, $d_{\text{min}}^{\text{Ir-Ir}}$, sich deutlich entsprechend dem Vorliegen kubischer bzw. trigonaler Symmetrie unterscheidet. Während die Ir-Atome innerhalb der Struktur des Ir₄Zn₂₂ als voneinander separiert betrachtet werden können ($d_{\text{min}}^{\text{Ir-Ir}} = 448,5(4)$ pm; siehe hierzu die topologische Analyse der γ -Messing Struktur in Abschnitt 12.2), liegen die entsprechenden Abstände in den rhomboedrischen γ -Messing Phasen in einem Bereich ($d_{\text{min}}^{\text{Ir-Ir}} = 289,5(6)$ bzw. $282,7(8)$ pm), der rein geometrisch bindende Wechselwirkungen (im idealisierten

Bild lokalisierter Elektronen) erlaubt. Auf diese Weise sind möglicherweise die kollektiven ferromagnetischen Eigenschaften zu erklären, die im diamagnetischen $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (nulldimensional separierte Ir-Atome) und *Pauli*-paramagnetischen IrZn (zweidimensional unendliches Ir-Netzwerk) jeweils nicht zu beobachten sind, wohl aber in den dazwischenliegenden Phasen (z. B. $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$, aber auch IrZn_3), die sich von der trigonalen ω -Phase (eindimensional unendliches Ir-Netzwerk) ableiten.

Alternative Aufstellungen Die metrischen Beziehungen zur kubischen γ -Messing Phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ sind ausführlicher noch einmal in den Tab. 65 ($\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$) bzw. Tab. 66 ($\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$) dargestellt. Hierbei ist jeweils der vollständige Satz der Gitterparameter ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) für jede der drei gebräuchlichen Aufstellungen ($hR, rP, rI (= \psi\text{-}cI)$ bzw. cI) wiedergegeben, sowie das jeweilige Zellvolumen. Mit $\psi\text{-}cI$ wird hierbei die rhomboedrisch innenzentrierte Elementarzelle mit pseudo-kubischer Metrik bezeichnet.

Tab. 65: Gitterparameter des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ ($hR78$) im Vergleich zu denen des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ ($cI52$) für unterschiedlich gewählte Elementarzellaufstellungen.

Gitterparameter	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$			$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}^{[9]}$		
	hR	rP	$rI \cong \psi\text{-}cI$	cI	rP	hR
a/pm	1271,93(4)	780,83	906,09	910,75(6)	788,73	1288,00
b/pm	1271,93(4)	780,83	906,09	910,75(6)	788,73	1288,00
c/pm	796,17(3)	780,83	906,09	910,75(6)	788,73	788,73
$(c/a)_h$	0,626					0,612
$\alpha/^\circ$	90	109,070	89,156	90	109,471	90
$\beta/^\circ$	90	109,070	89,156	90	109,471	90
$\gamma/^\circ$	120	109,070	89,156	90	109,471	120
$V/10^6 \text{ pm}^3$	1115,483	371,828	743,655	755,436	377,718	1133,154

Tab. 66: Gitterparameter des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ ($hR78$) im Vergleich zu denen des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ ($cI52$) für unterschiedlich gewählte Elementarzellaufstellungen.

Gitterparameter	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$			$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}^{[9]}$		
	hR	rP	$rI \cong \psi\text{-}cI$	cI	rP	hR
a/pm	1286,15(6)	786,63	906,07	910,75(6)	788,73	1288,00
b/pm	1286,15(6)	786,63	906,07	910,75(6)	788,73	1288,00
c/pm	778,78(5)	786,63	906,07	910,75(6)	788,73	788,73
$(c/a)_h$	0,606					0,612
$\alpha/^\circ$	90	109,672	90,429	90	109,471	90
$\beta/^\circ$	90	109,672	90,429	90	109,471	90
$\gamma/^\circ$	120	109,672	90,429	90	109,471	120
$V/10^6 \text{ pm}^3$	1115,662	371,887	743,775	755,436	377,718	1133,154

Neben der Beschreibung durch eine rhomboedrisch zentrierte Elementarzelle mit hexagonaler Metrik (Gitterparameter a, c) existiert die alternative Beschreibung mittels einer primitiven

rhomboedrischen Elementarzelle (a, α). Im Falle der rhomboedrischen γ -Messing Phasen kann diese Aufstellung zum Vergleich mit den metrischen Daten des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, gleichfalls in primitiv rhomboedrischer Aufstellung, verwendet werden. Alternativ lässt sich über eine entsprechende Transformation auch eine innenzentrierte, pseudo-kubische Elementarzelle erzeugen, die ebensogut der kubisch innenzentrierten Zelle des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ gegenübergestellt werden kann. Die Abweichung von der kubischen Symmetrie drückt sich in beiden Fällen durch eine Abweichung der Winkel von den kubischen Idealwerten $109,471^\circ$ (rP -Aufstellung) bzw. 90° (cI -Aufstellung) aus. Alternativ kann auch die jeweilige Abweichung von einem idealen c/a -Verhältnis betrachtet werden, daß für einen idealen Wert von $c/a = \sqrt{3/8}$ zu einer kubischen Metrik führt.

Der vergleichenden Darstellung lässt sich die jeweilige rhomboedrische Verzerrung entnehmen und zu $\Delta\alpha \approx -0,84^\circ$ ($\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$) bzw. $\Delta\alpha \approx +0,43^\circ$ ($\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$), bezogen auf die Aufstellung in einer pseudo-kubischen Elementarzelle, quantifizieren.

Geometrische Auswirkungen der rhomboedrischen Verzerrung Die geometrischen Auswirkungen der rhomboedrischen Verzerrung auf den γ -Messing Cluster illustriert Abb. 142.

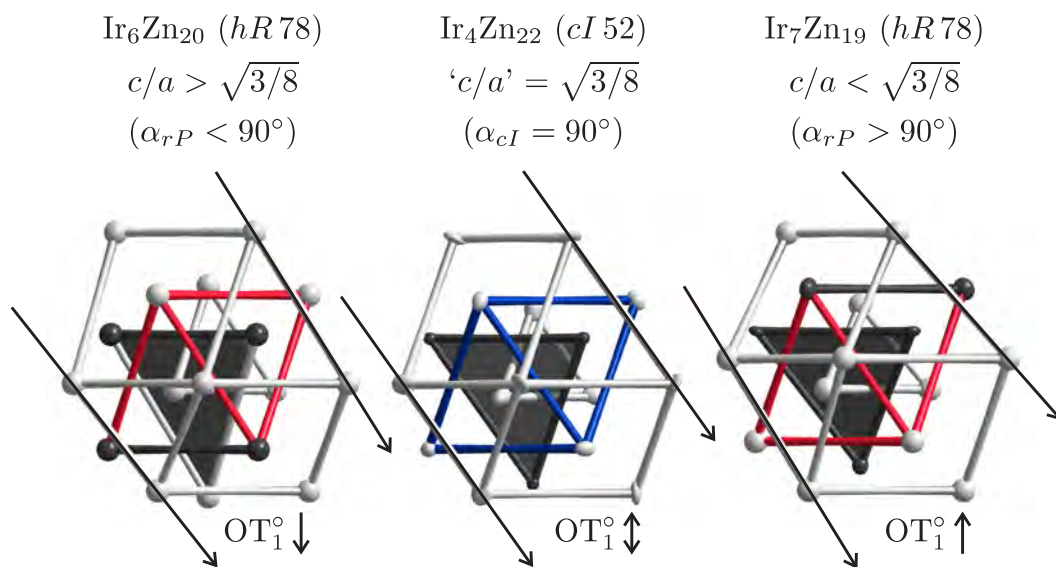


Abb. 142: Auswirkungen der rhomboedrischen Verzerrung auf die γ -Messing Cluster des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$. Abgebildet sind der γ -Messing Cluster des $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (Projektion auf $(110)_c$, mitte), sowie die entsprechenden Cluster des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ (Projektion auf $(2\bar{1}0)_h$, links und rechts). Vertikal *in* der Papierebene verläuft eine der kubischen Raumdiagonalen bzw. die hexagonalen c -Achsen.

Die rhomboedrische Verzerrung in den Kristallstruktur des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ ist allgemein an der, im Vergleich zum kubischen Fall, nicht mehr vorhandenen Parallelität der rechteckigen Basisflächen des γ -Messing Clusters zu erkennen, was durch die Paare von Pfeilen verdeutlicht wird. Im Falle des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ ($\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$) mit einem Winkel der pseudokubischen Elementarzelle von $a_c < 90^\circ$ ($a_c > 90^\circ$) laufen diese in Pfeilrichtung aufeinander zu (voneinander weg). Außerdem verschiebt sich in den gezeigten Projektionen die Position der OT_1^0 -Lage von einer Position unterhalb der kuboktaedrischen Dreiecksfläche ($\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$) über eine, sich auf etwa gleicher Höhe befindende ($\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$) auf eine oberhalb davon gelegene Position ($\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$). Man beachte auch jeweils die unterschiedlichen Dekorationen der γ -Messing Cluster.

Die geometrischen Auswirkungen der rhomboedrischen Verzerrung des γ -Messing Clusters stellen damit einen zweiten wesentlichen Gesichtspunkt der Strukturchemie dieser Phasen dar und sind vermutlich eng mit dem Färbeproblem verbunden.

Strukturelle Ausdifferenzierung Mit der rhomboedrischen Verzerrung des Gitters einhergehend und als Antwort auf die veränderte Zusammensetzung der Phase, die ihre Entsprechung in der veränderten Dekoration des γ -Messing Clusters besitzt, findet auch eine Ausdifferenzierung der interatomaren Abstände $d_{M-M'}$ innerhalb desselben statt. Dies läßt sich beispielhaft an den Kantenlängen der polyedrischen Schalen des γ -Messing Clusters ablesen (Tab. 67).

Tab. 67: Ausdifferenzierung der interatomaren Abstände $d_{M-M'}$ innerhalb der polyedrischen Schalen eines γ -Messing Clusters, infolge der bei rhomboedrischem $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ zu beobachtenden Verzerrungen und im Vergleich zu den entsprechenden Abständen in kubischem $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (aa05m).

Cluster (Lage)	Multiplizität		Atome		$d_{M-M'}/\text{pm}$		
	c	r	M	M'	$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$
IT	6×	3×	IT_1°	IT_3^∇	270,3(2)	314(5)	275(1)
		3×	IT_3^∇	IT_3^∇		295(1)	303,5(8)
OT	6×	3×	OT_3^Δ	OT_3^Δ	447,0(1)	425,1(8)	451,3(2)
		3×	OT_1°	OT_3^Δ		477(3)	425,5(6)
OH	12×	3×	OH_3^∇	OH_3^∇	457,7(2)	441(2)	454,2(3)
		6×	OH_3^∇	OH_3^Δ		465(4)	466(1)
		3×	OH_3^Δ	OH_3^Δ		437,2(6)	457,9(8)
CO	(12 + 12)×	3×	CO_3^Δ	CO_3^Δ	339,5(2)	404(1)	319,0(8)
		6×	CO_3^Δ	CO_6^\square	451,5(2)	449(5)	425(1)
		3×	CO_6^\square	CO_6^\square	339,5(2)	378(3)	338,0(9)
		3×	CO_6^\square	CO_6^\square	451,5(2)	424(3)	480(1)
		6×	CO_3^∇	CO_6^\square	339,5(2)	346(4)	390(1)
		3×	CO_3^∇	CO_3^∇	451,5(2)	441(2)	451,7(6)

Infolge der Symmetrierniedrigung sind zusätzliche geometrische Freiheitsgrade gegeben, die durch eine Aufspaltung vormals gleicher interatomarer Abstände genutzt werden. In der Konsequenz kann dies zu einer zusätzlichen Optimierung der homo- und heteronuklearen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten Ir und Zn führen. Für rhomboedrische Verzerrungsvarianten des γ -Messings mit einem Rhomboederwinkel $\alpha < 109,471^\circ$ ($\alpha_c < 90^\circ$ im Falle der pseudokubischen, innenzentrierten Aufstellung) wird diese Art der strukturellen Ausdifferenzierung mit einer energetischen Stabilisierung aufgrund von Bandstruktureffekten in Beziehung gebracht, wodurch signifikant höhere Valenzelektronenkonzentrationen für den in etwa unverändert gebliebenen γ -Messing Strukturtyp realisiert werden können.^[366]

16 Kristallstruktur und Eigenschaften des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$, $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$

Einleitung Dem Zustandsgebiet der kubischen γ -Phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ ($\chi_{\text{Ir}} = \frac{4}{26} \approx 0,154$) schließen sich an deren Ir-reicher Phasengrenze bis zur Wiederkehr der γ -Phase in der rhomboedrisch verzerrten Form des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ ($\chi_{\text{Ir}} = \frac{6}{26} \approx 0,231$) eine Reihe strukturell komplexer Phasen an. Bei den vorgefundenen Phasen handelt es sich in allen Fällen um messingartige Phasen, die einem gemeinsamen Aufbauprinzip gehorchen, und im folgenden als *pentagonal-antiprismatische Kolumnarphasen* bezeichnet werden. Im einzelnen sind dies die binären Phasen $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$, sowie deren ternäre Substitutionsvariante $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$, die aufgrund der engen untereinander bestehenden Strukturverwandtschaft gemeinsam abgehandelt werden.

16.1 Präparation und Charakterisierung des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$, $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$

Allgemeine Anmerkungen Die Phasen $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$, $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$ lassen sich in aufgeschmolzener Form, aus den Summenformeln gemäß zusammengesetzten Elementgemischen, bei Temperaturen von 1250 °C bis 1300 °C erhalten. Die Art und Dauer der sich dem Aufschmelzprozeß anschließenden Wärmebehandlung (kein Tempern, einwöchiges Tempern bei 900 °C, viermonatiges Tempern bei 600 °C) wirkt sich nach allen bisherigen Beobachtungen nur wenig auf die Kristallinität der Präparate aus, sofern es Testmessungen ausgesuchter Kristallpartikel am Einkristalldiffraktometer (IPDS) und deren Resultate betrifft.

Synthesen des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ Die Synthese beider Phasen gelingt unter den in Tab. 68 angegebenen Bedingungen, die zudem, den allgemeinen Anmerkungen zur Synthese entsprechend, in gewünschter Weise abgewandelt werden können (siehe Abschnitt 5).

Synthese des $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$ Die Mg-substituierte, ternäre Phase $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$ entstand als das Hauptprodukt bei der beabsichtigten Herstellung einer Phase der Zusammensetzung $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ mit einem stoffmengenbezogenen Mg-Anteil von 11% ($\text{Ir}_{25,5}\text{Mg}_{11}\text{Zn}_{64,5}$). Der versuchte Aufschmelzvorgang fand für die Dauer von 10 min (bei Maximaltemperatur), bei Aufheiz- und Abkühlraten von 2 °C/min und einer Temperatur von 1250 °C in einem aus Molybdän gefertigten DSC-Tiegel statt (siehe Tab. 15 in Abschnitt 7.7). Hierbei gingen aus im einzelnen ungeklärten Gründen der überwiegende Teil des Magnesiums und erhebliche Teile des Iridiums für die Reaktion verloren. Der stoffmengenbezogene Mg-Anteil der so erhaltenen Probe ist EDX-Analysen zufolge kleiner als ein Prozent ($\text{Ir}_{17,5(4)}\text{Mg}_{0,1(2)}\text{Zn}_{82,4(4)}$) und liegt damit an oder bereits unter der Nachweisgrenze der Methode. Gleichwohl zeigen die Gitterparameter, die anhand einer *Rietveld*-Verfeinerung der Pulverdaten dieser Probe erhalten werden konnten eine signifikante Zunahme relativ zu denen der binären Stammverbindung $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$, weshalb indirekt auf die Existenz der Phase $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$, mit un spezifiziertem aber geringem Mg-Gehalt, geschlossen wird (vgl. Tab.70 und die sich anschließende Diskussion).

Tab. 68: Synthesebedingungen ausgewählter Präparate des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$, sowie des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$. Zur Notation der Temperaturprogramme siehe Abschnitt . Hinsichtlich der angegebenen Zusammensetzungen ist besonders gekennzeichnet, ob sich die jeweilige Summenformel als, aus den Einwaagen zurückberechnete, nominelle Zusammensetzung ergibt (Kürzel: nom), oder das Ergebnis einer EDX-Analyse darstellt (edx). Die Synthesebedingungen der Probe sfmo ($\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$) sind im Text näher erläutert.

Phase	Kennung	Zusammensetzung	Art der Wärmebehandlung
$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$	mr02	$\text{Ir}_{17,04}\text{Zn}_{82,96}$	nom rt $\rightarrow 2 \rightarrow 1050(500) \rightarrow 360 \text{ min} \rightarrow 700(3 \text{ d}) \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{rt}$
	ak02	$\text{Ir}_{20(1)}\text{Zn}_{80(1)}$	edx rt $\rightarrow 6,5 \text{ h} \rightarrow 1000(12 \text{ h}) \rightarrow 60 \text{ h} \rightarrow 800(24 \text{ h}) \rightarrow \text{Q} \rightarrow \text{rt}$
	ak03	$\text{Ir}_{17,5(4)}\text{Zn}_{82,5(4)}$	edx rt $\rightarrow 6,5 \text{ h} \rightarrow 1000(12 \text{ h}) \rightarrow 60 \text{ h} \rightarrow 800(24 \text{ h}) \rightarrow \text{Q} \rightarrow \text{rt}$
	ak04	$\text{Ir}_{19(1)}\text{Zn}_{81(1)}$	edx rt $\rightarrow 6,5 \text{ h} \rightarrow 1000(12 \text{ h}) \rightarrow 60 \text{ h} \rightarrow 800(24 \text{ h}) \rightarrow \text{Q} \rightarrow \text{rt}$
	ak17	$\text{Ir}_{20(1)}\text{Zn}_{80(1)}$	edx rt $\rightarrow 6,5 \text{ h} \rightarrow 1250(1 \text{ h}) \rightarrow 60 \text{ h} \rightarrow 800(60 \text{ h}) \rightarrow \text{Q} \rightarrow \text{rt}$
	ds09	$\text{Ir}_{17,5(6)}\text{Zn}_{82,5(6)}$	edx rt $\rightarrow 6 \text{ h} \rightarrow 1300(10 \text{ min}) \rightarrow 6 \text{ h} \rightarrow \text{rt}$
	ds12	$\text{Ir}_{17,7(5)}\text{Zn}_{82,3(5)}$	edx rt $\rightarrow 6 \text{ h} \rightarrow 1300(10 \text{ min}) \rightarrow 6 \text{ h} \rightarrow \text{rt}$
$\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$	mr05	$\text{Ir}_{19,06}\text{Zn}_{80,94}$	nom RT $\rightarrow 2 \rightarrow 1050(500) \rightarrow 360 \text{ min} \rightarrow 700(3 \text{ d}) \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{RT}$

Homogenitätsbereiche und Koexistenzgebiete der Kolumnarstrukturen Die Abweichungen der in Tab. 78 für binäres $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ angegebenen Gitterparameter legen die Existenz eines merklichen Homogenitätsgebietes für diese Phase nahe. Die Unterschiede in den Reflexmustern der in diesem Bereich aufeinanderfolgenden Phasen ließen sich bisher jedoch nicht erfolgreich zur Eingrenzung des einphasigen Zustandsgebietes des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ oder der erwartbaren Koexistenzgebiete zu seinen benachbarten Phasen verwenden. Ähnliches gilt für die Phase $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$, für die zwar ein kristallchemisch plausibles Strukturmodell aus Einkristalldaten abgeleitet werden konnte, deren phasenanalytische Bearbeitung aber bislang aussteht. Für beide Phasen reicht somit die bisherige Qualität der Messdaten und ihrer phasenanalytischen Auswertung nicht aus, um diese Fragestellungen abschließend zu beantworten. Angesichts der engen Phasenabfolge, die im System Pt–Zn beobachtet wurde und im Einklang mit dem Aufbauprinzip der pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen scheinen wesentliche Fortschritte erst unter Miteinbeziehung der hochaufgelösten Transmissionselektronenmikroskopie in Kombination mit Elektronenbeugungsmethoden zu erwarten.

Zur Existenz einer ternären Substitutionsphase mit Mg Kristalle der Phase $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ ($\chi_{\text{Ir}} = 18,8\%$) wurden infolge der versuchten Darstellung einer ternären Substitutionsphase $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ erhalten. Nach erfolgter Umsetzung im Mo-Tiegel konnten äußerlich bemerkenswert gut ausgebildete Kristalle erhalten werden (Abb. 143). In der Kristallstrukturanalyse zeigte sich ein allgemeiner Trend zu im Vergleich mit den homöotypen Phasen $\text{Pt}_{18}\text{Zn}_{51}$ ($\chi_{\text{Pt}} = 26,1\%$) und $\text{Pd}_{15}\text{Zn}_{54}$ ($\chi_{\text{Pd}} = 21,7\%$) vergrößerten Auslenkungsparametern bei gleich gewählten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (Abb. 151). Dies mag als ein Indiz für den Einbau von Mg in die Kristallstruktur gelten. Eine Präferenz zur Besetzung ausgezeichneter Punktlagen durch Mg ließ sich nicht feststellen. Eine EDX-Analyse an sechs Meßpunkten zeigte einen, den Erwartungen gemäß zu niedrigen, stoffmengenbezogenen Ir-Gehalt von $17,5(4)\%$ (6 Einzelmessungen). Darüber hinaus ließ sich kein signifikanter Mg-Gehalt feststellen ($\chi_{\text{Mg}}/\% < 1$). Daß man trotzdem annehmen kann, daß es sich bei den vorgefundenen Kristallen um solche einer ternären Substitutionsphase

des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ mit Mg als dritter Komponente handelt, dafür sprechen die Gitterparameter, die an einer Pulverprobe desselben Ansatzes mittels *Rietveld*-Verfeinerung bestimmt wurden (Tab. 78, sfmo2). Deren Veränderung zu höheren Werten bei ansonsten im Kern unverändertem Reflexmuster legen diesen Schluß nahe.

16.2 Kristallstrukturanalyse an Einkristallen und Pulvern

Kristallgestalt In den seltenen Fällen, in denen, z. B. nach mehrmonatigem Tempern, gut ausgebildete Kristalle der Phasen $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ erhalten werden konnten, waren diese von plättchen- oder quaderförmiger Gestalt (Abb. 143).

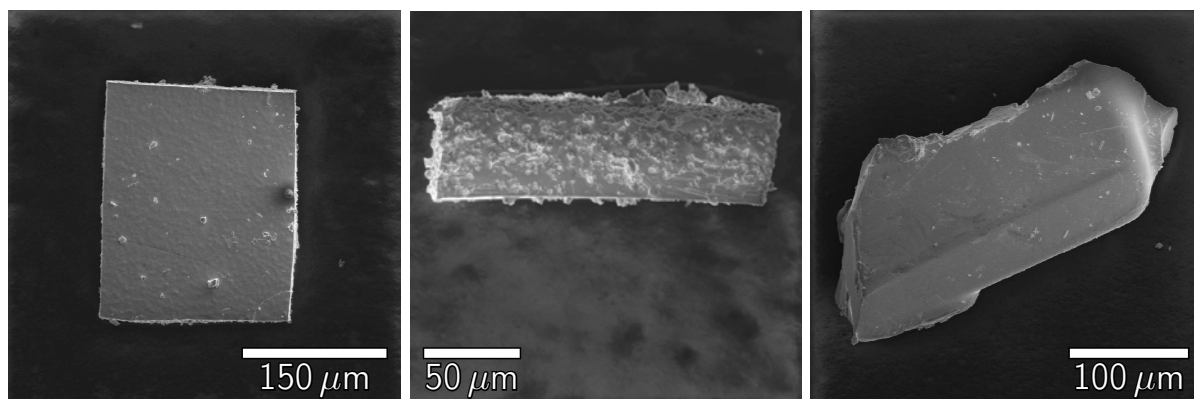


Abb. 143: Kristalle des $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$ und des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$. Links/Mitte (Aufsicht/Seitenansicht): Kristall des $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$, Probe: sfmo, Abmessungen: $0,05 \times 0,20 \times 0,25 \text{ mm}^3$; Rechts: Kristall des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ (dsii), Abmessungen: $0,07 \times 0,11 \times 0,31 \text{ mm}^3$.

Anmerkungen zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung Die Kristallstrukturanalyse der Phasen $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ gestaltete sich technisch weniger einfach als für die überwiegende Mehrzahl der bislang strukturell charakterisierten intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems. Dies ist zum Teil auf die strukturelle Besonderheit dieser Phasen, z. B. der Länge der kristallographischen Translationsperiodizität in Richtung der *c*-Achse, zurückzuführen. Nachteiliger wirkte sich aber die allgemeine Kristallqualität aus, die selbst nach mehrmonatigem Tempern und für, dem äußeren Anschein nach zu urteilen, gut ausgebildete Einkristalle (siehe Abb. 143) nicht besonders hoch war.

Während sich die Strukturlösung der Phasen $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ unter Verwendung Direkter Methoden als unproblematisch erwies, zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Qualität des der Verfeinerung zugrundeliegenden Datensatzes von den jeweils ausgewählten Bedingungen bei der Datensammlung und -reduktion:

- (i) Bei der *Messung* kommt es mehr als sonst darauf an einen geeigneten Kompromiß zwischen der optimalen Reflexauflösung und der mindestens notwendigen kristallographischen Auflösung zu finden. Beide Bedingungen wirken sich hinsichtlich der Wahl des Bildplattenabstandes gegensätzlich aus: der maximalen Reflexauflösung(kristallographischen Auflösung) entspricht ein maximaler(minimaler) Abstand der Bildplatte zum Kristall. Die Messung

erfolgte darum, wenn möglich, auf einem IPDS der zweiten Generation, das unter anderem über eine größere Bildplatte verfügte ($2\theta_{\max} = 77^\circ$ gegenüber $2\theta_{\max} = 66^\circ$ bei jeweils minimalem Abstand der Bildplatte zum Kristall).

- (ii) Beim *Auffinden der korrekten Elementarzelle* scheitern die implementierten Softwareroutinen in vielen Fällen am relativen Mißverhältnis der Gitterparameter bei gleichzeitig vorliegender relativer Ausrichtung des intensitätsgewichteten reziproken Gitters durch nicht-raumgruppenbedingte Reflexauslöschungen (einem typischen Zeichen, das bei *chimney-ladder*- bzw. inkommensurabel modulierten Phasen beobachtet werden kann; vgl. Abb. 153 und 154). Neben vielen weiteren Lösungen wird dann oft auch eine Elementarzelle von der Art des γ -Messings (cI , $a \approx 0,91$ nm) vorgeschlagen. Sofern das Auffinden dieser Lösung gelingt, ist es allerdings immer möglich die richtige Elementarzelle durch eine manuelle Transformation festzulegen. Dazu wird in einer Ansicht des reziproken Raumes nach der Orientierung gesucht, in der auf den Flächendiagonalen der reziproken kubischen Elementarzelle die der c^* -Richtung entsprechende serielle Anhäufung von Reflexen vorzufinden ist (Abb. 144). Die Transformation der realen Basisvektoren erfolgt dann mittels einer, dem jeweiligen Fall angepassten Transformationsmatrix von der in Gl. (16.3.3) vorgestellten Art. Eine solche manuelle Transformation der Basisvektoren erwies sich im Falle des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ als unumgänglich. Im Falle des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ gelingt die Indizierung der Reflexe mit der korrekten Elementarzelle auch unter Verwendung der Softwareroutinen, sofern bei der Bestimmung der 3,4 nm langen c -Achse die erratisch anmutende, in Abb. 145 dokumentierte „Intensitätsmodulation“ gefunden werden kann.

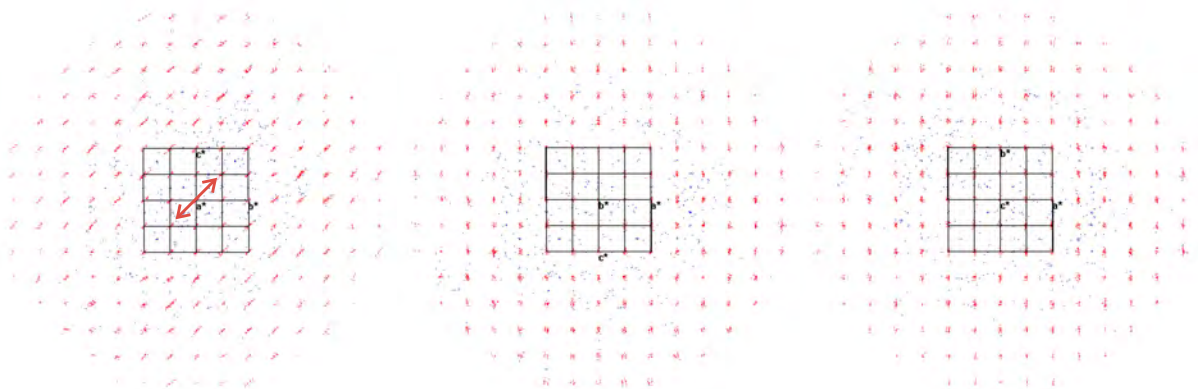


Abb. 144: Bildschirmansichten des reziproken Raumes einer pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstruktur in der Indizierung als kubische γ -Messing Phase (hier am Beispiel des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$, Kristall ak03m gezeigt). Während der Blick entlang der b^* - bzw. c^* -Richtung mit dem Beugungsdiagramm einer kubischen γ -Messing Phase verträglich ist, zeigt sich entlang der a^* -Richtung eine serielle Anhäufung von Reflexen entlang einer der kubischen Flächendiagonalen (im Bild durch einen Pfeil mit zweifacher Spitze hervorgehoben). Dieser Richtung entspricht die lange Achse (c^* -Achse) der pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstruktur, so daß anhand dieser Information die manuelle Achsentransformation in die korrekte orthorhombische Elementarzelle vorgenommen werden kann. Gleichzeitig verdeutlicht die Abbildung, die Notwendigkeit zeitaufwendiger Testmessungen zur Beurteilung, ob eine pentagonal-antiprismatische Kolumnarstruktur vorliegt, und, wenn dies der Fall ist, die Schwierigkeit bei der visuellen Überprüfung, ob die richtige Translationsperiodizität in c -Richtung gewählt wurde.

- (iii) Entscheidende Bedeutung kommt schließlich dem mit der *Integration der Reflexe* befassten Schritt der Datenaufbereitung zu. Um eine bestmögliche Erfassung sämtlicher Beugungsintensitäten unter Vermeidung überlappender Integrationsbereiche zu erreichen, wurde in

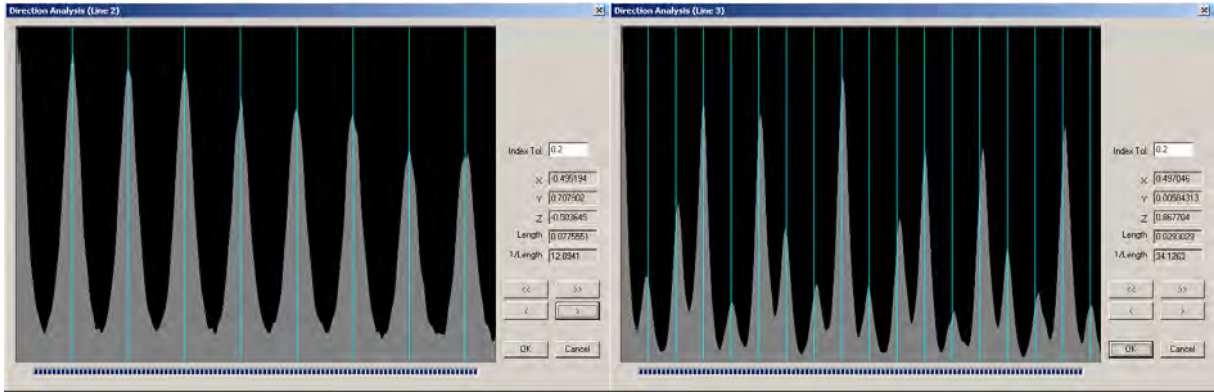


Abb. 145: Bildschirmansichten der INDEX-Subroutine der Stoe IPDS-Software zur Indizierung des experimentellen Beugungsdiagramms des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$. Der gleichmäßigen Modulation, die stellvertretend für die $\approx 1,3$ nm lange a -Achse beobachtet wird (links), steht eine charakteristisch variierende Modulation für die $\approx 3,4$ nm lange c -Achse gegenüber (rechts).

allen Fällen ein relativ zeitaufwendiger, automatischer Bewertungsprozeß vollzogen, um die voraussichtlich optimale Größe der Integrationsbereiche festlegen zu können. Je nach der Form der Integrationsbereiche waren hierzu ein (kreisförmige Bereiche, IPDS-I) oder zwei (elliptische Bereiche, IPDS-II) beugungswinkelabhängige Parameter, sowie der Wert der effektiven Mosaikizität (EMS) zu variieren. Überlappende Integrationsbereiche führen zu Mehrdeutigkeiten bei der Zuordnung der erfassten Intensitätswerte von solchen Reflexen, die auf der Bildplatte unmittelbar benachbart erscheinen. Eine Überlappung wurde daher nicht oder nur in geringem Maße (max. 5% Überlappung) toleriert.

Metrik und Symmetrie des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ Die Phase $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ kristallisiert im zentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppentyp $Cmce$ (Nr. 64), mit 40 symmetrieunabhängigen Atomen in der asymmetrischen Einheit und 484 Atomen in der Elementarzelle (oC 484). Die Gitterabmessungen betragen $a = 1286,0(3)$ pm, $b = 909,9(2)$ pm und $c = 5991,6(9)$ pm. Eine Übersicht über die geringe Variation der Gitterparameter in Abhängigkeit von der untersuchten Präparation gibt Tab. 69.

Tab. 69: Variation der nach der *Rietveld*-Methode bestimmten Gitterparameter des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$.

Probe	a/pm	b/pm	c/pm	$R_P/\%$	$R_B/\%$
mr02	1284,8(1)	909,8(1)	5987,0(7)	19,05	16,32
ak02	1284,2(5)	907,6(4)	5990(2)	9,39	9,11
ak03	1286,0(3)	909,9(2)	5991,6(9)	15,28	11,79
ak04	1286,6(2)	907,6(2)	5995(1)	15,25	12,57
ak17	1284,1(3)	904,3(2)	5989(1)	6,59	8,14
ds09	1285,8(1)	910,10(9)	5986,7(6)	9,04	6,79
ds12	1284,9(2)	909,4(2)	5987(1)	11,14	10,61

Erwartungsgemäß ist die Variation der Gitterparameter hinsichtlich der Länge der c -Achse am ausgeprägtesten, weshalb sich für den c -Gitterparameter ein statistischer Fehler ergibt, der um eine Größenordnung höher ist, als für den a - oder b -Gitterparameter.

Eine typische, an Pulverdaten des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ vorgenommene *Rietveld*-Verfeinerung zeigt Abb. 146 (oben). Bemerkenswert ist hierbei der Blick ins Detail, der ein ähnliches Phänomen offenbart, wie es bereits bei entsprechenden *Rietveld*-Verfeinerungen des IrZn_3 beschrieben wurde. Die gemessenen Reflexlagen sind gegenüber den berechneten in unterschiedlich starkem Ausmaß und sowohl zu hohen als auch niedrigen Beugungswinkeln verschoben, während die Intensitätsmodulation im Ganzen sehr gut übereinstimmt. Wie im Falle des IrZn_3 wird als Ursache das Vorliegen einer inkommensurabel modulierten Phase angenommen, zu der sich die gelöste Kristallstruktur des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ als kommensurabler Approximant verhält. Vergleichbare Effekte lassen sich in etwas geringerer Ausprägung auch für die *Rietveld*-Verfeinerung des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ beobachten (Abb. 146, unten). Auf größeren Skalen werden die Unterschiede der beiden Beugungsdiagramme marginal, naturgemäß sind vorhandene Unterschiede dabei am Besten im Kleinwinkelbereich und für den intensitätsstärksten Reflex bei $\approx 42,2^\circ$ (in 2θ) zu beobachten. Die große Ähnlichkeit der Beugungsdiagramme macht es allerdings schwierig, die denkbare Koexistenz beider Phasen pulverdiffraktometrisch bzw. die Existenz einer weiteren – intermediär auftretenden – pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstruktur nachzuweisen.

Beiden *Rietveld*-Verfeinerungen lagen die aus Einkristalldaten abgeleiteten Strukturmodelle zugrunde, deren Atomkoordinaten jeweils festgehalten wurden. Zur Modellierung des Untergrundes wurden (nach Korrektur) nur drei, zu jener der Reflexform lediglich zwei Parameter verfeinert. Die Modellierung der thermischen Auslenkungen erfolgte für alle Atome einer Sorte (Ir, Zn) gemeinsam, wobei die ursprünglich vorhandenen Werte aus der Einkristallstrukturanalyse als Startwerte verwendet wurden.

Metrik und Symmetrie des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und des $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$ Die Phase $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ kristallisiert in der zentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe $Cmce$ (Nr. 64, früheres Symbol $Cmca$) mit Gitterparametern von $a = 1284,5(1)$ pm, $b = 908,91(9)$ pm und $c = 3407,4(3)$ pm. Die Elementarzelle umfasst 276 Atome, mit $oC276$ als dem entsprechenden *Pearson*-Symbol. Eine asymmetrische Einheit wird durch 23 symmetrisch unabhängige Atomlagen beschrieben. Die ternäre Substitutionsvariante $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$ kristallisiert isotyp zur binären Phase mit Gitterabmessungen von $a = 1291,17(9)$ pm, $b = 915,57(7)$ pm und $c = 3451,1(2)$ pm (vgl. Tab. 70).

Tab. 70: Gitterparameter des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und seiner ternären Substitutionsphase $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$.

Probe	χ_{Ir} (nom.)/%	a /pm	b /pm	c /pm	R_{P} /%	R_{B} /%
mr05		1284,5(1)	908,91(9)	3407,4(3)	16,92	13,90
irzn26-2		1287,9(3)	908,3(2)	3399,7(6)	11,62	10,20
sfmo		1291,17(9)	915,57(7)	3451,1(2)	13,64	8,71

Die kristallographischen und technischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse und zur *Rietveld*-Verfeinerung der Pulverdaten beider Phasen sind in Tab. 80, 81, 82 und 71 ($\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$), Tab. 76, 77 und 72 ($\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$), sowie Tab. 73 ($\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$) enthalten.

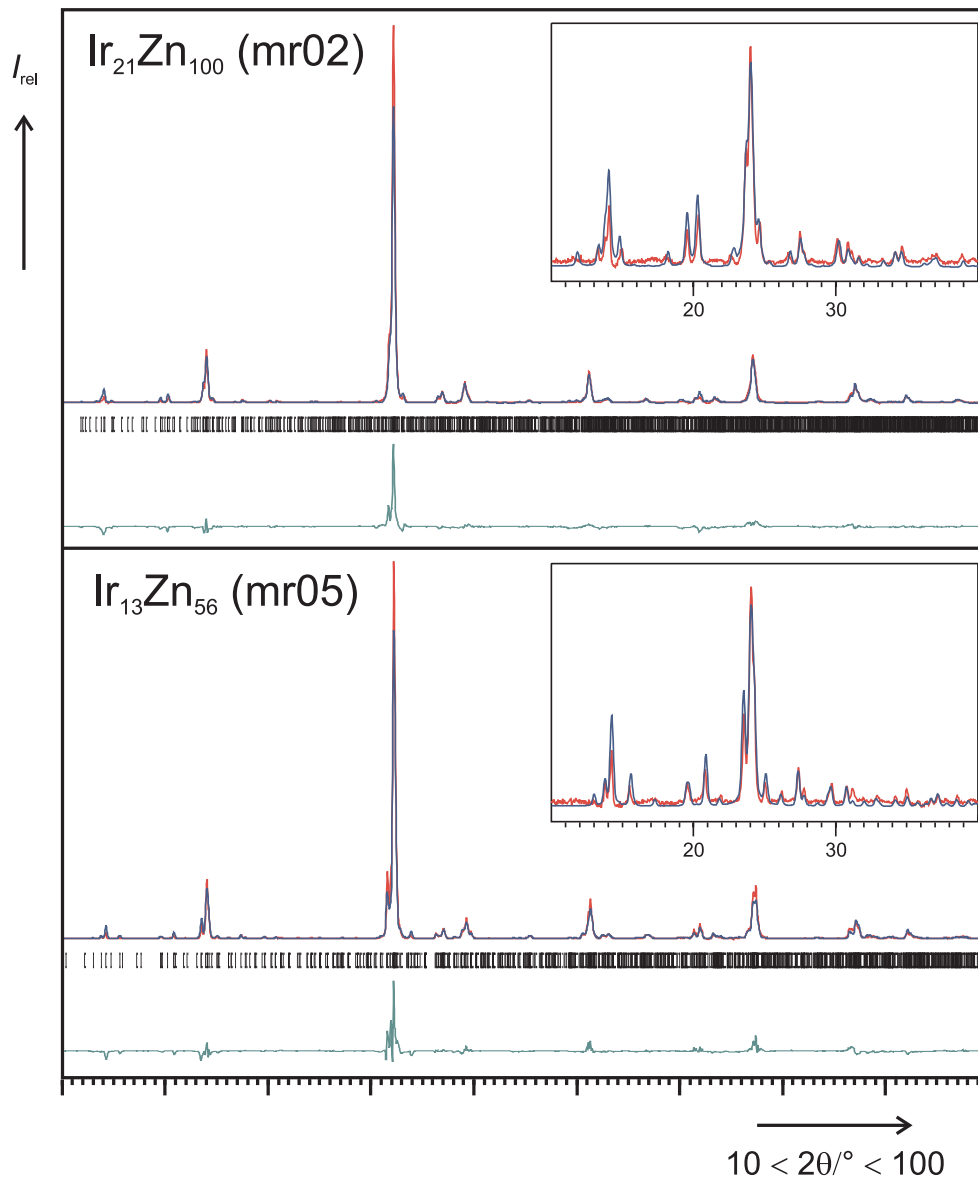


Abb. 146: *Rietveld*-Verfeinerung an Pulverdaten des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ (mr02) und des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ (mr05). Abgebildet sind das gemessene (rot) und berechnete (blau) Pulverdiffraktogramm, Markierungen der *Bragg*-Orte (vertikale Striche) sowie die Differenzkurve (grün). Die Phasen besitzen im Ganzen sehr ähnliche Pulverdiffraktogramme, im Detail lassen sich jedoch signifikante Unterschiede (Reflexaufspaltungen und -verschiebungen, zusätzlich auftretende Reflexe) erkennen. Hierzu ist in der rechten oberen Ecke jeweils eine Ausschnittsvergrößerung des Kleinwinkelbereichs $10 < 2\theta / ^\circ < 40$ abgebildet (zur Hervorhebung intensitätsschwacher Reflexe und im Unterschied zum Gesamtbeugungsdiagramm wurde hierfür eine $\sqrt{I_{\text{rel}}}$ -Skalierung der relativen Intensitäten gewählt).

Tab. 71: Kristallographische und technische Details der *Rietveld*-Verfeinerung des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$.

<i>Messbedingungen</i>		
Probe		mr02
Diffraktometer; Generator Einstellungen	X'Pert MPD; 40 kV, 40 mA	
Divergenzblende/ $^{\circ}$		1,000
Empfangsblende/mm		0.500
Messbereich, Schrittweite (2θ)/ $^{\circ}$	10.020 - 99.980, 0.040	
Messzeit pro Schritt/s		26.00
Messweise		kontinuierlich
Strahlung; Sekundärmonochromator		Cu-K α ; Graphit
<i>Globale Parameter</i>		
Anzahl Variable		12
Nullpunktverschiebung		0.006(3)
Typ der Profildfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung	nach Korrektur verfeinert als Polynomfunktion sechsten Grades	
<i>Strukturdaten</i>		
Raumgruppe (Nr.)		<i>Cmce</i> (64)
<i>a</i> /pm		12.848(1)
<i>b</i> /pm		9.098(1)
<i>c</i> /pm		59.870(7)
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³		6998.736
Formeleinheit; Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>		$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$; 4
Molmasse/g mol ⁻¹		42075.23
Röntgenographische Dichte ρ_X /g cm ⁻³		9.98
<i>Profilparameter</i>		
Untergrundparameter Nr. 1		762.2(7)
Untergrundparameter Nr. 2		-1.7(8)
Untergrundparameter Nr. 3		-0.01(2)
Signalbreitenkoeffizient <i>W</i>		0.053(3)
Signalformparameter		0.61(3)
<i>Residualwerte</i>		
<i>R_e</i> /%		1.892
<i>R_p</i> /%		19.048
<i>R_{wp}</i> /%		25.827
<i>R_B</i> /%		16.319
GOF		186.316
<i>d</i> -Statistik		0.103

Tab. 72: Kristallographische und technische Details der *Rietveld*-Verfeinerung des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$.

<i>Messbedingungen</i>		
Probe		mr05
Diffraktometer; Generator Einstellungen	X'Pert MPD; 40 kV, 40 mA	
Divergenzblende/ $^{\circ}$		1,000
Empfangsblende/mm		0,100
Messbereich, Schrittweite (2θ)/ $^{\circ}$		10–100, 0,04
Messzeit pro Schritt/s		31
Messweise		kontinuierlich
Strahlung; Sekundärmonochromator		Cu-K α ; Graphit
<i>Globale Parameter</i>		
Anzahl Variable		10
Nullpunktverschiebung		–0,018(3)
Typ der Profelfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung		nach Korrektur verfeinert als Polynomfunktion sechsten Grades
<i>Strukturdaten</i>		
Raumgruppe (Nr.)		<i>C m c e</i> (64)
a /pm		12,845(1)
b /pm		9,0891(9)
c /pm		34,074(3)
$V/10^6$ pm 3		3977,975
Formeleinheit; Anzahl der Formeleinheiten Z		$\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$; 4
Molmasse/g mol $^{-1}$		24727,83
Röntgenographische Dichte ρ_X /g cm $^{-3}$		10,32
<i>Profilparameter</i>		
Untergrundparameter Nr. 1		764,9(2)
Untergrundparameter Nr. 2		–0,0(6)
Untergrundparameter Nr. 3		–0,02(1)
Signalbreitenkoeffizient W		0,050(2)
Signalformparameter		0,37(2)
<i>Residualwerte</i>		
R_e /%		1,922
R_p /%		16,883
R_{wp} /%		23,127
R_B /%		13,904
GOF		144,856
d -Statistik		0,339

Tab. 73: Kristallographische und technische Details der *Rietveld*-Verfeinerung des $\text{Ir}_{13}(\text{Mg,Zn})_{56}$ (Nebenphase Mo, $a = 314,8(1)4$ pm, Mo auf $2a$ (000), Massenanteil 0,8(1)%).

<i>Messbedingungen</i>	
Probe	sfmo
Diffraktometer; Generator Einstellungen	X'Pert MPD; 40 kV, 40 mA
Divergenzblende/ $^\circ$	1,000
Empfangsblende/mm	0,100
Messbereich, Schrittweite (2θ)/ $^\circ$	10–100, 0,03
Messzeit pro Schritt/s	20
Messweise	kontinuierlich
Strahlung; Sekundärmonochromator	Cu-K α ; Graphit
<i>Globale Parameter</i>	
Anzahl Variable	13
Nullpunktverschiebung	0,248(2)
Typ der Profildfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung	nach Korrektur verfeinert als Polynomfunktion sechsten Grades
<i>Strukturdaten</i>	
Raumgruppe (Nr.)	$Cmce$ (64)
a /pm	12,9117(9)
b /pm	9,1557(7)
c /pm	34,511(2)
$B_{\text{iso}}/10^4$ pm 2 (alle Atome)	0,58(7)
$V/10^6$ pm 3	4079,677
Formeleinheit; Anzahl der Formeleinheiten Z	$\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$; 4
Molmasse/g mol $^{-1}$	24727,83
Röntgenographische Dichte $\rho_X/\text{g cm}^{-3}$	10,06
<i>Profilparameter</i>	
Untergrundparameter Nr. 1	207,9(1)
Untergrundparameter Nr. 2	–1,0(2)
Untergrundparameter Nr. 3	0,005(2)
Signalbreitenkoeffizient W	0,023(1)
Signalformparameter	0,65(3)
<i>Residualwerte</i>	
$R_e/\%$	5,546
$R_p/\%$	13,643
$R_{\text{wp}}/\%$	18,859
$R_B/\%$	8,712
GOF	11,562
d -Statistik	0,453

16.3 Pentagonal-antiprismatische Kolumnarstrukturen

Einleitung Ein Vergleich der orthorhombischen Gitterparameter des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ macht deutlich, daß sich beide Phasen voneinander im wesentlichen nur durch die Länge einer Achse – in der gewählten Aufstellung ist das die c -Achse – bei ansonsten gleicher Metrik und Symmetrie (Raumgruppentyp $Cmce$), unterscheiden (Tab. 74).

Tab. 74: Vergleich der orthorhombischen Gitterparameter des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$.

	a/pm	b/pm	c/pm
$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$	1286,0(3)	909,9(2)	5991,6(9)
$\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$	1284,5(1)	908,91(9)	3407,4(3)

Tatsächlich zeigt sich, daß die metrischen Gemeinsamkeiten strukturell tiefer gründen und sich auch die Kristallstrukturen als solche auf ein gemeinsames Strukturprinzip zurückführen lassen. Demnach handelt es sich bei $\text{Ir}_{15}\text{Zn}_{54}$ und $\text{Ir}_{28}\text{Zn}_{93}$ um Vertreter einer Familie von Strukturen, deren zugrundeliegendes Strukturprinzip in der Ausbildung *pentagonal-antiprismatischer Kolumnen* von Atomen besteht.

Bevor jedoch das allgemeine Aufbauprinzip der pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen im Detail erläutert wird, soll zunächst auf die Existenz homöotyper Phasen eingegangen werden.

Vorkommen pentagonal-antiprismatischer Kolumnarstrukturen Phasen der beschriebenen Art sind bislang in den Edelmetall–Zink-Systemen Ni–Zn,^[41] Pd–Zn,^[480–482] Pt–Zn,^[41] Rh–Zn,^[483] Ir–Zn (diese Arbeit), sowie Pd–Cd^[379] aufgefunden worden.⁸² Dabei konnte die bislang größte Anzahl unterschiedlicher pentagonal-antiprismatischer Kolumnarstrukturen im binären Pt–Zn-System an Einkristallen strukturell charakterisiert werden (Tab. 75).^[41]

Die fünf durch *Thimmaiah* synthetisierten und strukturell charakterisierten Phasen, die innerhalb des Pt–Zn-Systems im Zustandsfeld der Zusammensetzung $24,3 < \chi_{\text{Pt}} \leq 26,4$ existieren, bildeten als Vertreter einer Familie pentagonal-antiprismatischer Kolumnarstrukturen die Grundlage für die Ableitung eines allen Phasen zugrundeliegenden Aufbauprinzips durch *Conrad*.

⁸²Im Falle des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ (*oC* 276) existieren homöotype Phasen mit Ni, Pd oder Pt als jeweiliger Edelmetallkomponente. Im Falle des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ (*oC* 484) gibt es bislang keine strukturenaloge Phase.

Tab. 75: Pentagonal antiprismatische Kolumnarphasen im System Pt–Zn.^[41]

Pearson Symbol	<i>cI</i> 52	<i>oC</i> 172	<i>oC</i> 276	<i>oC</i> 380	<i>oF</i> 448	<i>oF</i> 656
Summenformel	Pt ₂ Zn ₁₁	Pt _{43,5} Zn _{128,5}	Pt _{71,7} Zn _{204,3}	Pt _{100,4} Zn _{279,6}	Pt _{108,8} Zn _{339,2}	Pt _{172,3} Zn _{483,7}
$\chi_{\text{Pt}}/\%$	15,4	25,3	26,0	26,4	24,3	26,3
e/a	1,61	1,49	1,48	1,47	1,51	1,47
$\langle V_{\text{atom}} \rangle / 10^6 \text{ pm}^3$	14,41	14,48	14,50	14,56	14,51	14,52
Raumgruppentyp	<i>F 2 m m</i>	<i>C c m e</i>	<i>C c m e</i>	<i>C c m e</i>	<i>F 2 m m</i>	<i>F 2 m m</i>
a/pm	908,19(4)	910,3(4)	911,24(7)	910,2(2)	911,02(9)	910,2(1)
b/pm	1284,4(4)	1290,2(4)	1293,04(13)	1291,5(3)	1290,7(1)	1292,6(1)
c/pm	1284,4(4)	2120,3(6)	3408,0(3)	4706,7(9)	5527,8(4)	8095,7(3)
n	3	5	8	11	13	19
m	5	8	13	18	21	31
m/n	1,667	1,60	1,625	1,636	1,615	1,632
p	1	0	1	2	1	3
q	0	1	1	1	2	2
N_{i}	108	180	288	396	468	684
N_{r}	104	172	276	380	448	656
N_{\square}	4	8	12	16	20	28
$N_{\square}/N_{\text{i}}/\%$	3,70	4,44	4,17	4,04	4,27	4,09

16.3.1 Allgemeines Aufbauprinzip der pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen

Metrische Beziehungen Grundlage des Aufbauprinzips ist die Beobachtung, daß sich die Metrik der einzelnen Vertreter pentagonal-antiprismatischer Kolumnarstrukturen aus der Kombination der Basisvektoren einer Elementarzelle der kubisch innenzentrierten β -Messing Phase (*cI* 2) ergibt, und zwar gemäß

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a} &= 3 \mathbf{a}_{\beta} \\
 \mathbf{b} &= 3 (\mathbf{b}_{\beta} - \mathbf{c}_{\beta}) \\
 \mathbf{c} &= n (\mathbf{b}_{\beta} + \mathbf{c}_{\beta})
 \end{aligned} \tag{16.3.1}$$

mit nur einem freien Parameter n , der die Länge der kristallographischen \mathbf{c} -Achse bestimmt. Gleichbedeutend mit (16.3.1) ist die Formulierung als Matrix-Vektor Produkt

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = (\mathbf{a}_{\beta}, \mathbf{b}_{\beta}, \mathbf{c}_{\beta}) \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & n \\ 0 & \bar{3} & n \end{pmatrix}. \tag{16.3.2}$$

Alternativ kann die Transformation der Basisvektoren auch ausgehend von der Elementarzelle der γ -Messing Phase (*cI* 52) erfolgen, und zwar der Formulierung als

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = (\mathbf{a}_{\gamma}, \mathbf{b}_{\gamma}, \mathbf{c}_{\gamma}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & n/3 \\ 0 & \bar{1} & n/3 \end{pmatrix} \tag{16.3.3}$$

entsprechend. Aus dieser Darstellung wird bei näherem Hinsehen ersichtlich, daß die Transformation der Achsen über die kubischen Flächendiagonalen erfolgt. Daher ergibt sich als Ergebnis der Transformation eine entsprechende Skalierung der Gitterparameter

$$\begin{aligned} a &= 3 a_\beta = a_\gamma \\ b &= 3\sqrt{2} a_\beta = \sqrt{2} a_\gamma \\ c &= n\sqrt{2} a_\beta = \frac{n}{3}\sqrt{2} a_\gamma \end{aligned} \quad (16.3.4)$$

um den Faktor $\sqrt{2}$. Auf diese Weise ist jede Struktur der Serie eindeutig durch eine Zahl n zu identifizieren, die sich in umgekehrter Weise zur Definition (16.3.4) aus den experimentell bestimmten Gitterparametern, d. h. aus dem Achsenverhältnis

$$\frac{c}{b} = \frac{n}{3} \Rightarrow n = \text{nint} \left(3 \frac{c}{b} \right) \quad (16.3.5)$$

bestimmen läßt. Die Funktion $\text{nint}(x)$ liefert als Funktionswert die nächste ganze Zahl zum Argument x , und berücksichtigt somit eine geringe, durch den experimentellen Fehler der Gitterkonstantenbestimmung bzw. strukturelle Relaxationseffekte begründete Abweichungen vom idealen Achsenverhältnis. Über $N_i = 36 n$ berechnet sich aus n die Anzahl der Atome innerhalb einer Elementarzelle, N_i , ausgehend von einer vollständigen Atomanordnung auf Grundlage der kubisch innenzentrierten β -Messing Phase. Aus der Differenz

$$N_\square = N_i - N_r = 36 n - N_r \quad (16.3.6)$$

zum tatsächlich bestimmten Elementarzellinhalt, N_r , ergibt sich daraus die Anzahl der formalen Leerstellen, N_\square .

Die Zahl n besitzt eine direkte strukturelle Bedeutung insofern sie die Anzahl pentagonal-antiprismatischer Wiederholungseinheiten pro zähl (Translationsperiode in der c -Richtung). Innerhalb der pentagonal-antiprismatischen Kolumnen existiert jeweils eine, in etwa lineare, Kette aus Zn-Atomen, die sich durch eine davon abweichende ganzzahlige Unterteilung in m Wiederholungseinheiten auszeichnet. Beide Zahlen stehen über die Anzahl der Leerstellen

$$N_\square = 4(2n - m) \quad (16.3.7)$$

miteinander in Beziehung.

Ein Vorteil des beschriebenen Ansatzes ist, daß sich der γ -Messing Typ, in orthorhombischer Elementarzellaufstellung, zwanglos in eine Reihe von zunehmend komplexer werdenden pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen einordnen läßt, und zwar als einfachster Vertreter und Startglied (vgl. hierzu den ersten Eintrag in Tab. 75; den strukturellen Zusammenhang illustriert Abb. 60 in Abschnitt 12).

Die zugrundeliegende Strukturbeschreibung der auf diese Weise durch zwei unterschiedliche Längenskalen gekennzeichneten Phasen erlaubt die Einordnung derselben als *Nowotny-chimney-ladder*-Phasen. Den „Schornstein“ (*chimney*) stellen hierbei die pentagonal-antiprismatischen, edelmetallhaltigen Kolumnen dar, die „Leiter“ (*ladder*) ist durch die darin eingeschlossene Kette aus Zn-Atomen gegeben. Phasen dieser Art können als kommensurable Kompositstrukturen beschrieben werden.

Gruppe-Untergruppe Beziehungen Für die vorgestellten pentagonal-antiprismatischen Kolumnarphasen des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$, sowie für ähnlich aufgebaute Kristallstrukturen, die mit demselben Raumgruppentyp $Cmce$ kristallisieren, existieren jeweils formale Symmetriebeziehungen (maximale Gruppe-Untergruppe Beziehungen) zum β -Messing Strukturtyp ($Im\bar{3}m$). Der Symmetrieabbau erfolgt hierbei zunächst – translationengleich zum Index 3 ($t3$) – in den tetragonalen Raumgruppentyp $I4/mmm$, unter Entkopplung der kubischen Elementarzellachsen und anschließender Verdreifachung der entstandenen c -Achse ($i3$). Daraufhin erfolgt ein symmetrierniedrigender Schritt in den orthorhombischen Raumgruppentyp $Fmmm$ ($t2$), in dem in zwei aufeinanderfolgenden Schritten ($i3$ und in , $n = 8$ bzw. $n = 14$ für $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ bzw. $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$) die jeweilige Metrik der orthorhombischen Kolumnarstrukturen erzeugt wird. Abschließend erfolgt eine Symmetriereduktion in den beobachteten Raumgruppentyp $Cmce$ ($k3$). Einen vollständigen Gruppe-Untergruppe Stammbaum für den Fall $n = 5$ ($oC172$) und weitere Beispiele pentagonal-antiprismatischer Kolumnarstrukturen des Pt–Zn-Systems gibt *Thimmaiah*.^[41]

16.3.2 Pentagonal antiprismatische Kolumnarstrukturen als modulierte Strukturen

Geometrische Grundlagen Für die folgenden Überlegungen ist es hinreichend sich auf eine eindimensional unendlich ausgedehnte, pentagonal-antiprismatische Baueinheit zu beschränken, wie sie in idealer Weise durch Abb. 147 repräsentiert wird.

Während Abb. 147 einen guten Überblick über den qualitativen Aufbau einer pentagonal-antiprismatischen Kolumne gibt, lassen sich die geometrischen Verhältnisse besser durch eine abstrakte, aber maßstabsgetreue Skizze wiedergeben (Abb. 148).

Die geometrische Analyse der in Abb. 147 dargestellten und in Abb. 148 skizzierten Struktur basiert im wesentlichen auf vier verschiedenen Längenmaßen: der Kantenlänge a eines Pentagons/Ikosaeders und den Radien des In- (r_I) und Umkreises (r_U) des Pentagons, sowie der Umkugel (R_U) des Ikosaeders. Auf die Kantenlänge normiert sind diese durch

$$\begin{aligned} r_U/a &= \sqrt{\frac{1}{10} (5 + \sqrt{5})} \approx 0,851 \\ r_I/a &= \sqrt{\frac{1}{10} (\frac{5}{2} + \sqrt{5})} \approx 0,688 \\ R_U/a &= \sqrt{\frac{1}{8} (5 + \sqrt{5})} \approx 0,951 \end{aligned} \tag{16.3.8}$$

gegeben. Für den Abstand zweier benachbarter Eckpunkte eines Ikosaeders gilt nach Abb. 148 $d_{ss} = a$, der Abstand vom Mittelpunkt eines Ikosaeders zu einem seiner Eckpunkte ist $d_{ms} = R_U$ und der Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarter Ikosaeder ist $d_{mm} = h = r_U$. Dem Mittelpunkt jedes Ikosaeders sind zu beiden Seiten, im Abstand $\delta = R_U - r_U$ und in Richtung der Kette interpenetrierender Ikosaeder, die geometrischen Orte benachbart, an denen idealerweise eine Spitze des jeweils benachbarten Ikosaeders zu liegen käme. Bezeichnet man mit m_i den Mittelpunkt des i -ten Ikosaeders (bzw. pentagonalen Antiprismas), sowie mit s_i die entsprechenden Spitzen desselben Ikosaeders, die entlang der translationsinvarianten z -Richtung aufeinander folgen, dann ergibt sich eine Reihe

$$\cdots \quad s_i \quad m_{i-1} \quad s_{i-2} \quad \cdots \quad s_{i+1} \quad m_i \quad s_{i-1} \quad \cdots \quad s_{i+2} \quad m_{i+1} \quad s_i \quad \cdots \tag{16.3.9}$$

möglicher Zentrierungspositionen, von denen *jede* lokal, bezüglich eines von drei aufeinanderfolgenden Ikosaedern, geometrisch begünstigt ist, und daher *keine* global günstige Lage darstellen kann. Für benachbarte Tripel von Zentrierungspositionen ergeben sich fünf verschiedene interatomare Abstände (Linearität der Anordnung vorausgesetzt, normiert auf $a = 1$):

$$d_1 = r_u - 2\delta \approx 0,650$$

$$d_2 = r_u - \delta \approx 0,750$$

$$d_3 = r_u \approx 0,851$$

$$d_4 = r_u + \delta \approx 0,951$$

$$d_5 = r_u + 2\delta \approx 1,051$$

Soll a dem Bindungsabstand z. B. zwischen Zn-Atomen entsprechen und die Kette ebenfalls aus Zn-Atomen bestehen, dann stellen die Abstände d_1 und d_2 tendenziell extrem kurze Zn–Zn-Abstände dar, während d_5 bereits etwas zu lang für eine optimale Bindungswechselwirkung ist. Der Abstand d_4 ist, wie bereits erläutert, aber um den Betrag δ zu groß, um eine abstandsgleiche Atomanordnung unter Berücksichtigung der repulsiven Wechselwirkungen der Ketten- mit den Gerüstatomen zu gewährleisten.

Geometrische Frustration Ein solches Aufbauprinzip mit zwei konkurrierenden Längenskalen entspricht formal einem *Frenkel–Kontorova*-Modell, wie es in Abschnitt 20.4 (Abb. 226) im Zusammenhang mit der Entstehung einer inkommensurablen Modulation diskutiert wird. Eine pentagonal-antiprismatische Kolumne läßt sich als eine fortlaufende Durchdringung von Ikosaedern auffassen deren Zentrierung durch die Atome der Kette erfolgt. Aus strukture geometrischen Gründen kann aber keine vollständige Zentrierung jedes pentagonalen Antiprismas erfolgen, benachbarte Atome innerhalb einer so aufgebauten Struktur kämen sich unweigerlich und in physikalisch ausgeschlossener Weise zu nahe (vgl. Abb. 148). Eine Lösung dieser geometrischen Frustration besteht z. B. in der Ausbildung einer inkommensurablen Modulation. Eine zur periodischen Anordnung des umgebenden, kolumnaren Atomgerüsts inkommensurabel modulierte Kette aus Atomen erfüllt im Mittel die geometrischen Randbedingungen, die auf *alle* Atome einwirken, besser, als eine gitterperiodische Struktur.

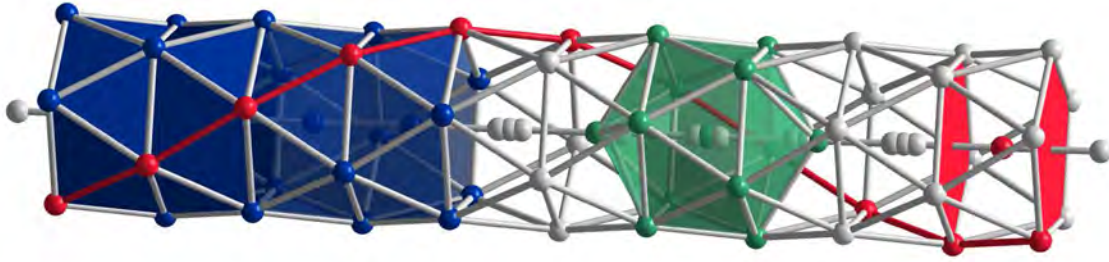


Abb. 147: Idealgeometrische Struktur einer eindimensional unendlichen Anordnung sich wechselseitig durchdringender Icosaeder bzw. zentrierter pentagonaler Antiprismen. Die gestaffelte Anordnung zweier aufeinanderfolgender Fünfecke zeigen die rot gezeichneten Flächen. Die Flächen, Eck- und Mittelpunkte eines isolierten Icosaeders sind grün, jene eines Ausschnittes, der aus einer Durchdringung mehrerer Icosaeder resultierenden pentagonalantiprismatischen Kolumnarstruktur, sind blau dargestellt. Die geometrisch günstigsten Orte innerhalb der Kette kennzeichnen Tripel von innerhalb einer antiprismatischen Baueinheit benachbarten Atomen. Der gesamte Strukturausschnitt zeigt eine Translationsperiode infolge der maximalen Eigensymmetrie einer 10_5 -Schraubenachse. Eine von fünf Helizes, zu denen sich die peripheren Atome zuordnen lassen, ist rot hervorgehoben.

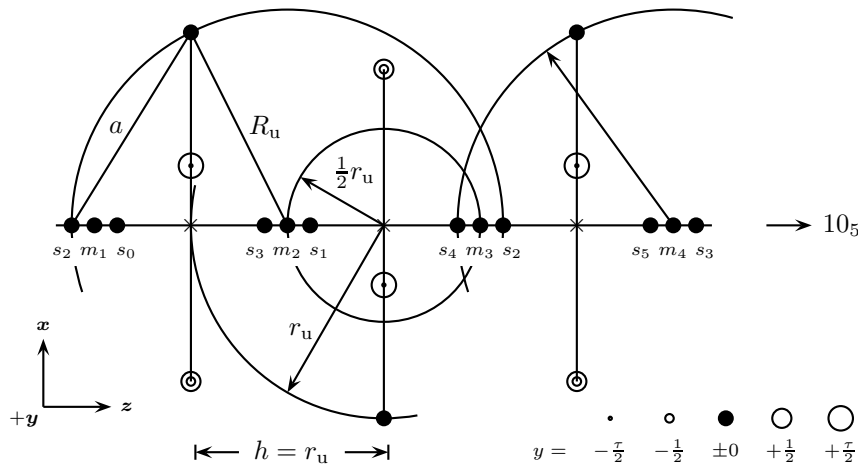


Abb. 148: Idealgeometrische Struktur einer eindimensional unendlichen Anordnung sich wechselseitig durchdringender Icosaeder in der Projektion senkrecht zur translationsinvarianten Richtung z der 10_5 -Schraubenachse. Einzelne pentagonale Maschen und ihre Atomlagen sind durch unterschiedlich große Kreise dargestellt, deren Radien mit der relativen Höhe unter- und oberhalb der Papierebene korrespondieren. In der Papierebene liegende Atomlagen werden durch gefüllte Kreise repräsentiert. Mit \times sind die Mittelpunkte der pentagonalen Maschen gekennzeichnet. Als geometrisch relevante Größen treten auf: r_u der Umkreisradius eines regelmäßigen Fünfecks, der gleichzeitig dem Abstand h der Basisflächen eines pentagonalen Antiprismas entspricht; R_u der Umkugelradius eines regelmäßigen Zwanzigflächners; sowie a die Kantenlänge des Icosaeders. Das Längenverhältnis der Strecken R_u und a ist maßstäblich und entspricht dem Wert $R_u : a = 0,951 : 1$. Die Orte der ikosaedrischen Atomlagen, die mit der z -Achse koinzidieren sind besonders hervorgehoben: es sind dies die apikalen Eckpunkte s_i des Icosaeders (abgeleitet von der Eckfolge $1 : 5 : 5 : 1$, durch welche sich die Icosaeder beschreiben lassen), sowie deren Mittelpunkte m_i . Die Numerierung entspricht hierbei der Reihenfolge der Icosaeder entlang z , ausgehend von einem willkürlich festgelegten Startpunkt. Die kartesischen Koordinaten einer pentagonalen Masche entnimmt man praktischerweise der Darstellung der fünften Einheitswurzeln: $z^5 = 1$ ($z \in \mathbb{C}$). Diese sind gegeben durch ($n = 2, 3, 4, 5$): $z_1 = 1 + 0i$ und $z_n = \left\{ u \frac{\sqrt{5}-1}{4} + v \sqrt{\frac{5+u\sqrt{5}}{8}} i \mid u, v \in \{-1, 1\} \right\} = \{ e^{(2\pi i k)/5} \mid k \in \{\pm 1, \pm 2\} \}$.

Näherungsweise wird die inkommensurabel modulierte Struktur durch kommensurable, gitterperiodische Approximanten wiedergegeben, wobei die kommensurable Näherung umso besser erfüllt ist, je länger die gesamte Translationsperiode wird. Für den Grenzübergang einer unendlich lang werdenden Translationsperiode erhält man schließlich die inkommensurabel modulierte Phase. In diesem Fall erreicht das Verhältnis der Längenskalen m/n einen irrationalen Wert. Im vorliegenden Fall entsprechen die unterschiedlichen Längenskalen von *chimney* und *ladder* für aufeinanderfolgende Phasen jeweils einem Paar aufeinanderfolgender *Fibonacci*-Zahlen, so daß sich als Grenzwert der goldene Schnitt τ ergibt.⁸³

Das Problem der geometrischen Frustration, das sich für eine pentagonal-antiprismatische Kolumnarstruktur stellt, kann strukturechemisch in unterschiedlicher Weise gelöst werden. Nach *Lind* lassen sich mindestens die folgenden Fälle unterscheiden:^[484]

- (i) Strukturen mit einer rigiden ikosaedrischen Gerüststruktur, in denen die zentrierenden Atome gezwungen sind, etwa gleichlange, aber extrem kurze interatomare Abstände einzugehen. Beispielhaft hierfür sind die Strukturen tantalreicher Chalkogenide,^[485] von denen hier nur das Ta_6Te_5 ^[485, 486] erwähnt werden soll, in dem $\infty[\text{Ta}^z\text{Ta}_5^p\text{Te}_5]$ -Baueinheiten in einer quasi-hexagonalen Stabpackung vorliegen (z = zentrierende Atome, p = periphere Atome). Ein weiteres Beispiel stellen die Strukturen der Phasen $\text{A}_5\text{Cd}_2\text{Tl}_{11}$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$) dar.^[487]
- (ii) Strukturen, in denen die sterische Spannung durch Verzerrungen der Gerüststruktur gelöst wird. Solche Verzerrungen lassen sich ihrerseits durch den Einbau von Atomsorten mit unterschiedlichen Atomradien in das Gerüst stabilisieren. Die Kettenatome liegen ausgeordnet vor, mit interatomaren Abständen im typischerweise zu erwartenden Bindungslängenbereich. Beispiele hierfür sind Phasen vom *Frank-Kasper*-Typ (z. B. Zr_4Al_3 ^[231]).
- (iii) Strukturen, in denen die Kettenatome fehlgeordnet vorliegen und nur in geringem Maße auf den idealgeometrischen Orten lokalisiert sind.

Als weitere denkbare Möglichkeiten kommen in Betracht:

- (iv) Strukturen, in denen die sterische Spannung durch Defektbildung innerhalb der Kette gelöst wird.
- (v) Strukturen mit einer aufgeweiteten Gerüststruktur, die eine Abweichung von der linearen Anordnung der Kettenatome und damit eine Dilatation der interatomaren Abstände innerhalb der Kette gestattet.
- (vi) Strukturen, in denen die Atomanordnung in Gerüst und Kette in keinem festen räumlichen Verhältnis stehen (d. h. einer lokalen Variation unterliegen), hervorgerufen z. B. durch ein inkommensurables Längenverhältnis der Translationsperioden beider Teilstrukturen.

Strukturen, die unter Punkt (v) einzuordnen sind, würden naturgemäß ebenfalls vom unter Punkt (ii) angesprochenen Vorliegen mehrerer Atomsorten mit unterschiedlichem Platzbedarf profitieren, wobei einschränkend zu sagen ist, daß eine Aufweitung der Gerüststruktur nicht notwendigerweise eine optimale Lösung im Sinne einer möglichst dichten Packung aller Atome darstellt.

⁸³Ganz allgemein existieren weitere, alternative Mechanismen zur Auflösung einer strukturellen Frustration, ebenso wie auch andere irrationale Zahlen als Skalierungsfaktoren auftreten können.

In einem regulären Ikosaeder beträgt der Abstand vom Zentrum zu den Eckpunkten nur 95,1% des Abstandes zweier benachbarter Eckpunkte. Um eine ideale Packung zu erreichen, muß das zentrierende Atom also einen entsprechend geringeren Platzbedarf besitzen. Bereits bei Kugeln gleicher Größe ist eine Anordnung von zwölf äußeren Kugeln um eine mittlere so flexibel, daß sämtliche äußeren Kugeln überlappungsfrei permutiert werden können (siehe hierzu: *Planetary Perturbations*, [488], S. 29–30).

Die unter Punkt (vi) benannte Möglichkeit ist insofern interessant, als es sich um eine „pragmatische“ Begründung für das Auftreten einer inkommensurablen Modulation handelt: wenn die geometrischen Randbedingungen durch keine spezielle Abfolge von Atomen in der Kette relativ zu denen des Gerüsts erfüllt werden können, dann ist die genaue Anordnung der Atome gleichgültig, und die beste Lösung ist die, in der die repulsiven Beiträge über einen möglichst großen Bereich auf alle Atome gleichverteilt sind. Im Falle eines inkommensurablen Längenverhältnisses der Translationsperioden beider Teilgitter wird jede mögliche, kristallchemisch günstige oder ungünstige, geometrische Anordnung zwischen Atomen der Kette und des Gerüsts realisiert, und zwar auf einer unendlichen Längenskala: mathematisch betrachtet existiert kein Abschnitt der Struktur, der sich an irgendeiner anderen Stelle exakt wiederholt.

Pentagonal-antiprismatische Kolumnarstrukturen als Quasikristall-Approximanten Neben der naheliegenden Beschreibung der pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen als *chimney-ladder* Phasen bzw. als kommensurable Kompositstrukturen (d. h. Approximanten inkommensurabler Kompositstrukturen) existieren strukturchemische Anknüpfungspunkte, z. B. kristallographische Orientierungsbeziehungen, zu dekadagonalen Quasikristallen.^[404, 405, 481, 482] Als Beispiel hierfür kann die Struktur des IrZn_{13} dienen: senkrecht zur Säulenachse der pentagonal-antiprismatischen Kolumnen rekonstruierte Schnitte des reziproken Raumes zeigen Intensitätsverteilungen mit pseudo-fünf- und -zehnzähliger Drehsymmetrie (siehe Abb. 127 in Abschnitt 14.4).

Schlußfolgerungen Ergänzend und einschränkend kann festgestellt werden, daß eine strukturchemische Auflösung des Problems der geometrischen Frustration in mehrfacher Weise erfolgen kann, d. h. durch eine Kombination der in Punkt (i) bis (vi) beschriebenen Möglichkeiten, und das letztgültige Begründungen für die Realisierung der einen oder anderen Möglichkeit im konkreten Fall kaum gegeben werden können. Unabhängig von der Ursache der geometrischen Frustration lassen sich die gegenläufig wirkenden und miteinander konkurrierenden Wechselwirkungen in der Regel nicht im Sinne einer einfachen Struktur auflösen. Als beispielhaft hierfür können die Strukturen binärer Phasen des Zn mit Co bzw. Sb gelten, deren vermeintlich einfache Verhältnisformeln, wie z. B. Zn_3Sb_2 , die dahinter verborgene strukturelle Komplexität nicht annähernd erwarten lassen.^[40, 484]

16.4 Vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$

Vorbemerkung Entgegen der bisher üblichen Erwähnung der Phasen $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$, entsprechend ihres zunehmenden Ir-Gehalts, erfolgt die Diskussion der Kristallstrukturen in umgekehrter Reihenfolge, entsprechend einer zunehmenden strukturellen Komplexität von der Struktur des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ zu der des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$.

Kristallstruktur des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ Angaben zum allgemeinen Vorgehen bei der Einkristallstrukturanalyse des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und zu Metrik und Symmetrie der Phase sind bereits in Abschnitt 16.1 beschrieben worden. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 76 zusammengefasst, die technischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse enthält Tab. 77. Die Struktur des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ ist in Abb. 149 dargestellt.

Dem allgemeinen Aufbauprinzip folgend wird die *chimney*-Teilstruktur durch $n = 8$ pentagonal-antiprismatische Baueinheiten gebildet (als pentagonal-antiprismatische Baueinheit soll hier und im folgenden die „Wiederholeinheit“ der Länge c/n gelten (vgl. Abb. 149), die sich formal aus *zwei* pentagonalen Antiprismen zusammensetzt. Zählte man alle pentagonalen Antiprismen einzeln, wäre das Ergebnis entsprechend doppelt so groß.), während die *ladder*-Teilstruktur durch $m = 13$ Zn-Atomen aufgebaut wird. Daraus ergibt sich eine formale Leerstellenanzahl von $N_{\square} = 12$ (entsprechend Gl. 16.3.7 bezieht sich diese Angabe immer auf eine Elementarzelle; dies wird im folgenden vorausgesetzt).

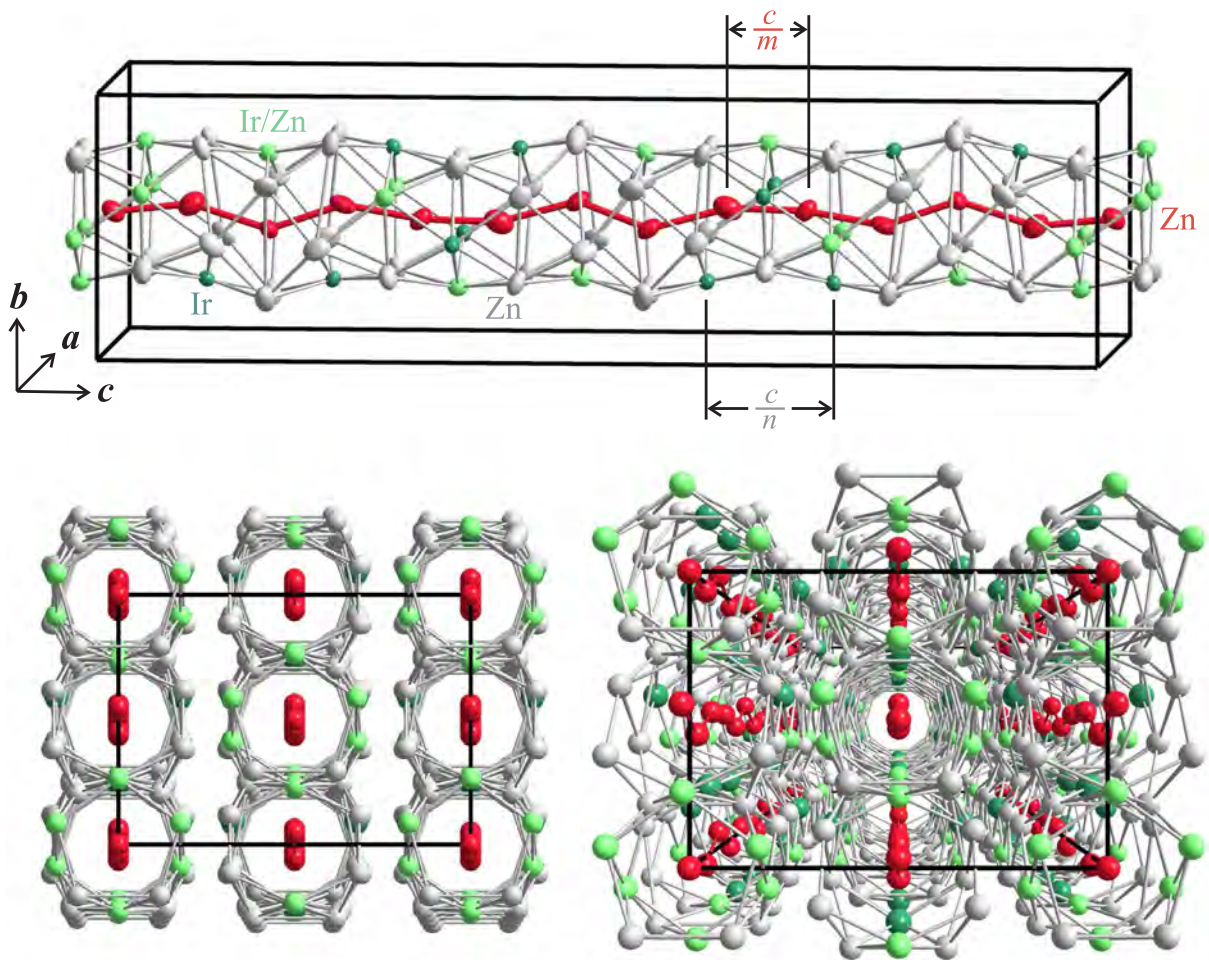


Abb. 149: Bild einer pentagonal-antiprismatischen Kolumne aus der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ ($oC 276$). Die Atome sind durch ihre anisotropen thermischen Auslenkungsparameter für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% dargestellt (Kristall whsfmo2). Die Dekoration der Punktlagen ist farbig codiert: reine Ir- und Zn-Lagen erscheinen dunkelgrün und hellgrau, gemischtbesetzte Ir/Zn-Lagen sind hellgrün und die Lagen der quasi-linearen Kette aus Zn-Atomen sind rot dargestellt. Hervorgehoben sind außerdem die unterschiedlichen Längenskalen von *chimney* (c/n) und *ladder* (c/m), die für eine Beschreibung der Phase als kommensurable Kompositstruktur bedeutsam sind. Abgebildet sind die Seitenansicht einer Kolumne und die Frontalansicht auf mehrere, miteinander verknüpfte Kolumnen (in Parallel- und Zentralperspektive; siehe auch Abb. 150). Die Frontalansicht, d. h. das Verknüpfungsmuster der Kolumnen, ist bei allen pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen gleich.

Tab. 76: Atomlageparameter und anisotrope (U_{ij}) bzw. äquivalente (U_{eq}) Auslenkungsparameter des $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$ (Auslenkungsparameter in 10^4 pm^2 , Kristall *sfmo2b*). Die Position der in geringem Anteil vorliegenden Mg-Atome wurde nicht lokalisiert. Für die gemischtbesetzten Lagen (Symbol M) gibt der Besetzungsfaktor f die relative Besetzung der Lage durch Ir-Atome an: es gilt $f(\text{M}) = f_{\text{Ir}}$, sowie $f_{\text{Zn}} = 1 - f_{\text{Ir}}$. Die Lagen M1 bis Zn16 konstituieren den *chimney*, die Lagen Zn17 bis Zn23 bilden die *ladder*.

Atom	Lage	x	y	z	f	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
M1	8f	0	0,2647(2)	0,03230(4)	0,63(1)	166(8)	175(7)	196(8)	32(4)	0	0	179(5)
Ir2	8f	0	0,2490(1)	0,40656(3)	1	126(4)	126(4)	126(4)	13(2)	0	0	126(2)
M3	8f	0	0,2244(2)	0,15528(7)	0,295(9)	148(9)	163(9)	199(9)	-9(7)	0	0	170(6)
Ir4	8f	0	0,2502(1)	0,28004(3)	1	133(5)	134(4)	122(5)	-19(3)	0	0	129(3)
M5	16g	0,17587(9)	0,0868(1)	0,03364(3)	0,664(7)	211(7)	194(5)	144(5)	-6(3)	-5(4)	31(3)	183(4)
M6	16g	0,1766(2)	0,0792(2)	0,27684(5)	0,164(7)	223(11)	185(9)	178(10)	14(5)	22(7)	33(6)	196(7)
Ir7	16g	0,17589(5)	0,40546(6)	0,15538(2)	1	193(4)	154(3)	118(3)	-1(2)	7(3)	-25(2)	155(2)
Zn8	16g	0,3825(3)	0,2946(3)	0,03315(9)	1	467(18)	389(13)	203(13)	-5(9)	-40(11)	152(12)	353(7)
Zn9	16g	0,1344(2)	0,2572(3)	0,09252(8)	1	325(11)	290(10)	160(10)	-74(7)	33(10)	-67(11)	258(5)
Zn10	16g	0,1089(2)	0,1869(2)	0,34449(9)	1	431(13)	332(11)	202(10)	9(10)	43(13)	127(9)	322(5)
Zn11	16g	0,1253(2)	0,2746(3)	0,22103(7)	1	346(14)	309(11)	164(11)	36(8)	38(9)	-54(10)	273(6)
Zn12	16g	0,3240(2)	0,3971(3)	0,10429(9)	1	226(13)	302(12)	310(14)	-106(10)	52(11)	35(9)	279(6)
Zn13	16g	0,1891(2)	0,1176(2)	0,15864(9)	1	300(11)	225(9)	292(12)	-1(9)	-25(11)	123(8)	272(5)
Zn14	16g	0,1783(2)	0,3839(3)	0,29146(9)	1	164(11)	266(11)	326(14)	-51(9)	-43(10)	-40(9)	252(5)
Zn15	16g	0,3231(2)	0,0858(3)	0,08747(8)	1	163(12)	286(11)	261(13)	-38(9)	-14(9)	-27(9)	237(5)
Zn16	16g	0,1833(2)	0,3832(3)	0,02381(9)	1	276(13)	254(10)	345(14)	-16(9)	71(11)	-100(9)	292(6)
Zn17	4a	0	0	0	1	190(20)	239(19)	260(20)	-69(15)	0	0	228(10)
Zn18	8f	0	0,0305(4)	0,0785(1)	1	380(20)	291(17)	350(20)	93(14)	0	0	343(9)
Zn19	8f	0	0,4370(3)	0,3443(1)	1	236(13)	170(11)	169(12)	25(12)	0	0	191(5)
Zn20	8f	0	0,0320(4)	0,2294(1)	1	281(19)	175(13)	341(19)	-78(12)	0	0	266(8)
Zn21	8f	0	0,4792(4)	0,1924(1)	1	207(18)	242(13)	238(16)	-89(11)	0	0	229(7)
Zn22	8f	0	0,4708(4)	0,1144(1)	1	270(20)	297(16)	420(20)	80(14)	0	0	329(9)
Zn23	8f	0	0,0513(3)	0,4646(1)	1	239(18)	209(14)	273(17)	100(12)	0	0	240(7)

Tab. 77: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ir}_{13}(\text{Mg,Zn})_{56}$.

Probe	sfmo2b
Chemische Formel	$\text{Ir}_{13}(\text{Mg,Zn})_{56}$
Kristallographische Formel (Formeleinheit)	$\text{Ir}_{13}(\text{Mg,Zn})_{56}$
$x_{\text{Ir}}/\%$	18,8
Molmasse/ g mol^{-1}	6159,32
Kristallsystem, Raumgruppentyp, <i>Pearson</i> -Symbol	orthorhombisch, <i>Cmce</i> (Nr. 64), <i>oC</i> 276
<i>Z</i>	4
<i>a</i> /pm	1291,17(9)
<i>b</i> /pm	915,57(7)
<i>c</i> /pm	3451,1(2)
$V/10^6 \text{ pm}^3$	4079,7(5)
Röntgenographische Dichte $\rho_X/\text{g cm}^{-3}$	10,028
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	74,364
Kristallfarbe, -glanz, -form, -habitus	silberfarben, metallisch, quaderförmig, tafelig
Kristallabmessungen/ mm^3	$0,05 \times 0,20 \times 0,25$
Diffraktometer	IPDS II (Stoe & Cie.)
Strahlung	Mo- $K\alpha$
Monochromator	Graphit
<i>T</i> /K	293(2)
Abstand Kristall-IP/mm	100,0
$\phi/^\circ$	160,0
$\omega_{\text{min}} - \omega_{\text{max}}/^\circ$	30,0–130,0
$\Delta\omega/^\circ$	0,5
Belichtungszeit/min	12,0
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}/^\circ$	5,5–58,51
Miller Index Bereich	$-16 \leq h \leq 17$ $-11 \leq k \leq 12$ $-40 \leq l \leq 47$
Anzahl gemessener Reflexe	8265
$\langle I/\sigma(I) \rangle$ (alle Daten)	20,56
Vollständigkeit des Datensatzes	95,3
Datenreduktion	IPDS-Software, ^[238] X-RED, ^[239] X-SHAPE ^[240]
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallflächenindizierung
min/max Transmission	0,0520 / 0,1585
Anzahl unabhängiger Reflexe nach Mittelung	2768
R_{int}	0,0577
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97) ^[241]
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix (SHELXL-97) ^[241]
Anzahl verwendeter Reflexe	2768
davon beobachtet ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	1393
Anzahl Parameter	178
$R_1(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0529
$R_1(F)$ (alle Daten)	0,0960
Gewichtungsfaktor	0,1029
$wR_2(F^2)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,1535
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0,1841
Goodness of Fit (F^2)	0,993
Extinktionskoeffizient	0,000055(8)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}/\Delta\rho_{\text{max.}}$ ($10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$)	-3,996 / 5,572

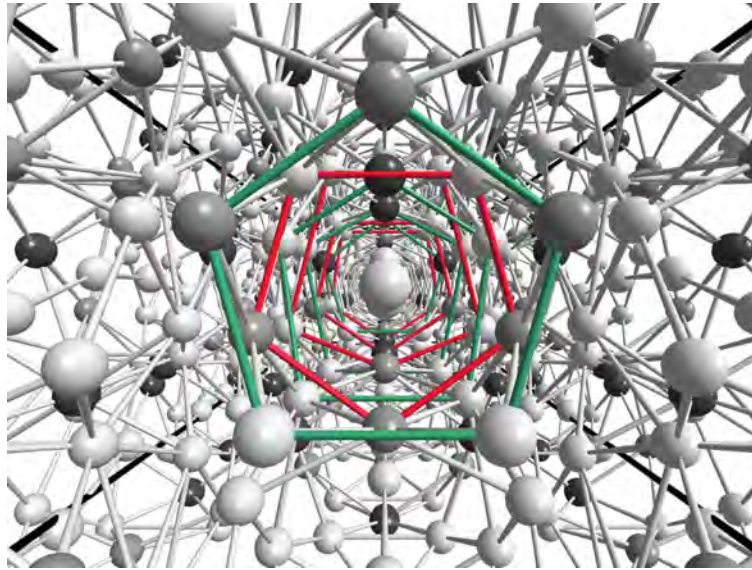


Abb. 150: Blick entlang einer pentagonal-antiprismatischen Kolumne in der Struktur des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$. Grün und rot hervorgehoben ist die Abfolge pentagonaler Maschen in antiprismatischer (gestaffelter) Anordnung.

Kristallstrukturen homöotyper Phasen Zur Kristallstruktur des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ homöotyp kristallisierende Phasen sind bereits im Ni–Zn-, Pd–Zn- und Pt–Zn-System beschrieben worden.^[41, 480] Bemerkenswerterweise besteht in diesem Fall keine strenge Isotypie, da die Atome der Minoritätskomponente zwar dieselben Punktlagen statistisch besetzen, dies aber in unterschiedlichem Ausmaß tun, so daß sich chemisch unterscheidbare Formeleinheiten – $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$, $\text{Pd}_{15}\text{Zn}_{54}$ bzw. $\text{M}_{18}\text{Zn}_{51}$ (M = Ni, Pt) – ergeben. Eine Übersicht über die Variation der Gitterparameter der genannten Phasen gibt Tab. 78.

Tab. 78: Vergleichende Darstellung der Gitterparameter der 3,4 nm-Kolumnarphasen.

Gitterparameter	Phase (<i>oC</i> 276)			
	$\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$	$\text{Pd}_{15}\text{Zn}_{54}$ ^[480]	$\text{Ni}_{18}\text{Zn}_{51}$ ^[41]	$\text{Pt}_{18}\text{Zn}_{51}$ ^[41]
<i>a</i> /pm	1284,5(1)	1291,0(3)	1250,6(3)	1293,0(1)
<i>b</i> /pm	908,91(9)	910,9(2)	885,3(2)	911,2(1)
<i>c</i> /pm	3407,4(3)	3404,7(7)	3325,0(7)	3408,0(3)

Eine vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen des $\text{Pt}_{18}\text{Zn}_{51}$, $\text{Pd}_{15}\text{Zn}_{54}$ und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ gibt Abb. 151. In allen Strukturen werden die gleichen Punktlagen durch Edelmetallatome besetzt, wenn auch in variierenden Verhältnissen bezüglich der gemischtbesetzten Positionen. Mit sinkendem Edelmetallgehalt nimmt der Anteil gemischtbesetzter Lagen innerhalb der abgebildeten Reihe homöotyper Kristallstrukturen zu. Einer hypothetischen Phase, in der sämtliche Edelmetallpunktlagen vollbesetzt wären, käme die Summenformel $\text{M}_{29}\text{Zn}_{71}$ bzw. die kristallographische Formel $\text{M}_{20}\text{Zn}_{49}$ zu.

Kristallstruktur des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ Angaben zum allgemeinen Vorgehen bei der Einkristallstrukturanalyse des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und zu Metrik und Symmetrie der Phase sind bereits in Abschnitt 16.1

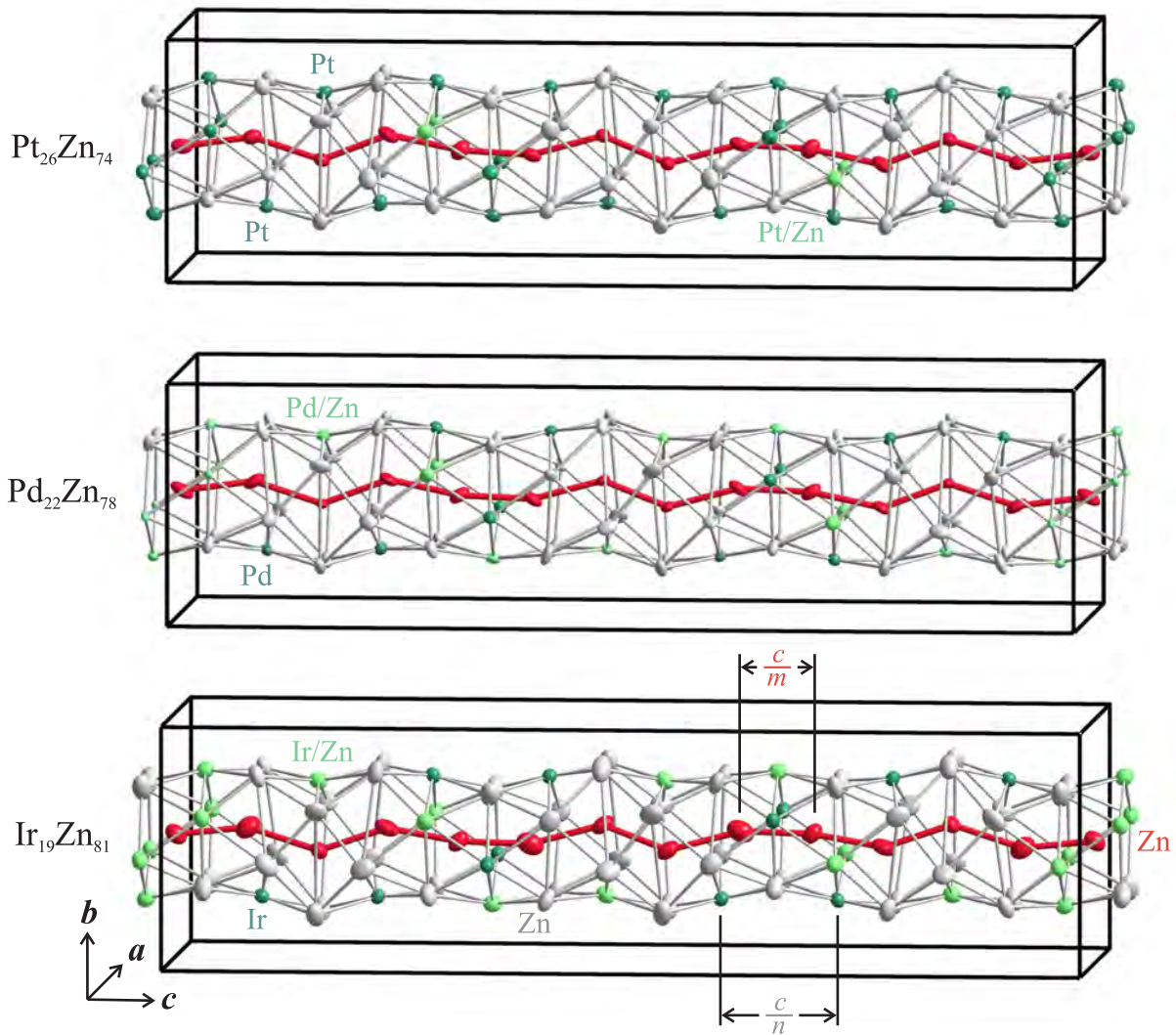


Abb. 151: Vergleichende Darstellung der pentagonal-antiprismatischen Kolumnen aus den Kristallstrukturen des $\text{Pt}_{18}\text{Zn}_{51}$ ($\text{Pt}_{26}\text{Zn}_{74}$), $\text{Pd}_{22}\text{Zn}_{78}$ ($\text{Pd}_{22}\text{Zn}_{78}$) und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ ($\text{Ir}_{19}\text{Zn}_{81}$). Die kristallographischen Daten für die Phasen $\text{Pt}_{18}\text{Zn}_{51}$ ^[41] und $\text{Pd}_{22}\text{Zn}_{78}$ ^[480] wurden der jeweiligen Literatur entnommen. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung sind in allen Strukturen für eine Wahrscheinlichkeit von 90% dargestellt.

beschrieben worden. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 80 und Tab. 81 zusammengefasst, die technischen Daten zur Einkristallstrukturanalyse enthält Tab. 82.

Die Struktur des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ stellt hierbei einen besonderen Fall dar, da aufgrund der etwa 6 nm langen c -Achse das Hauptaugenmerk bei der Datensammlung auf einer maximalen Reflexauflösung lag, zugunsten deren eine vergleichsweise geringe kristallographische Auflösung in Kauf genommen wurde. Trotz der schlechten Ausgangsbedingungen gelang aber eine in vielen Punkten zufriedenstellende Strukturlösung und -verfeinerung. Die Residualwerte konvergierten nach dem Auffinden aller Atome mittels Differenzfourieranalyse („Einrasten“ der Struktur) sprunghaft, ohne allerdings befriedigende Endwerte ($R_1(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$) $< 10\%$) zu erreichen. Im Einklang mit der mäßigen Qualität des Datensatzes fällt das Verhältnis zwischen der Anzahl unabhängiger Reflexe und der zur Verfeinerung benötigten Parameter ($750/273 \approx 2,75$) extrem niedrig aus, weshalb auch keine anisotrope Verfeinerung aller atomaren Auslenkungsparameter möglich war. Stattdessen wurden nur die Atome der *chimney*-Teilstruktur anisotrop verfeinert, jene der

Tab. 79: Minimale interatomare Abstände d_{\min} in den pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$. Die Auflistung enthält jeweils den minimalen interatomaren Abstand innerhalb der *chimney*- bzw. *ladder*-Teilstruktur, sowie den minimalen interatomaren Abstand zwischen den Teilstrukturen, der gleichzeitig der minimale interatomare Abstand bezogen auf die Gesamtstruktur darstellt.

d_{\min}/pm	$\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$		$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$	
<i>chimney-ladder</i>	260,1(4)	(Ir4–Zn20)	236,8(9)	(Ir3–Zn38)
<i>chimney</i>	260,2(3)	(Ir7–Zn12)	252,23(2)	(Ir7–Zn18)
<i>ladder</i>	261,8(5)	(Zn23–Zn23)	253,2(6)	(Zn23–Zn23)

ladder-Teilstruktur jedoch isotrop. Die Auslenkungsparameter aller, auch der Schweratome verfeinerten sich zu positiven, annähernd gleich großen Werten. Auffällig ist dabei allerdings, daß diese Werte durchgängig um etwa eine Größenordnung zu hoch ausfallen. Die Ursache hierfür wird in der allgemein niedrigen Qualität der erhaltenen Daten und einer eventuell unzureichenden bzw. falsch vorgenommenen Absorptionskorrektur vermutet (trotzdem stellt die vorgestellte Verfeinerung bereits ein Optimum mehrerer Verfeinerungsversuche, inklusive alternativer Reflexintegrationen und Absorptionskorrekturen dar). Trotz der offensichtlichen Mängel ergibt sich als Resultat der Verfeinerung ein strukturell plausibles Strukturmodell des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ mit kurzen, aber physikalisch noch akzeptablen interatomaren Abständen ($d_{\min} = 236,8(9) \text{ pm} \approx 88\%$ der Summe der Elementatomradien $r_{\text{Ir}} + r_{\text{Zn}} = 135,7 + 133,5 = 269,2 \text{ pm}$; vgl. Tab. 79) und nur geringen Restelektronendichten ($\Delta\rho_{\min} = -2,539 \times 10^{-6} e \text{ pm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\max} = 3,156 \times 10^{-6} e \text{ pm}^{-3}$; vgl. Tab. 82). Die Struktur des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ ist in Abb. 152 dargestellt. Im Falle des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ zählt man $n = 14$ pentagonal-antiprismatische Baueinheiten (*chimney*-Teilstruktur), sowie $m = 23$ Zn-Atome (*ladder*-Teilstruktur) innerhalb einer Translationsperiode entlang der *c*-Achse. Daraus berechnet sich die Anzahl der formalen Defektstellen zu $N_{\square} = 20$.

Nachweis der Translationsperiodizität Die vorgestellten Kristallstrukturen des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ (*oC* 276) und $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ (*oC* 484) zeichnen sich vor allem durch ihre langreichweitige Translationsperiode in Richtung der kristallographischen *c*-Achse aus. Im Falle des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ wiederholt sich das Strukturmotiv der pentagonal-antiprismatischen Kolumne nach $\approx 3,4 \text{ nm}$, im Falle des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ erst nach $\approx 6,0 \text{ nm}$. Die Bestimmung der exakten Translationsperiode stellt hierbei eine gewisse Herausforderung dar. Zur nachträglichen Absicherung der mittels computergestützter Auswerterroutinen bestimmten Metriken wurden für beide Phasen Schnitte des reziproken Raumes aus den gesammelten Intensitätsdaten rekonstruiert. Hierbei dienten die zuvor bestimmten Elementarzellen vorrangig zur Orientierung der Schnittebenen. Sofern die Metrik falsch bestimmt worden wäre, ließe sich dies anhand zusätzlicher oder fehlender Reflexe erkennen, insbesondere im direkten Vergleich mit simulierten Schnitten, denen das jeweils aus Einkristalldaten abgeleitete Strukturmodell der Phasen zugrundeliegt (die Intensität eines Reflexes wird in den simulierten Schnitten durch flächig gefüllte Kreise wiedergegeben, wobei der Flächeninhalt zum Quadrat des Strukturfaktors proportional ist). Abb. 153 zeigt die reziproken Ebenen $hk0$, $0kl$ und $h0l$ des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$, die gleichorientierten Schnitte des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ sind in Abb. 154 abgebildet. In beiden Fällen kann eine gute Übereinstimmung, speziell der Intensitätsmodulation in Richtung der *c*-Achse (3,4 bzw. 6,0 nm Translationsperiodizität), festgestellt werden. Insbesondere der berech-

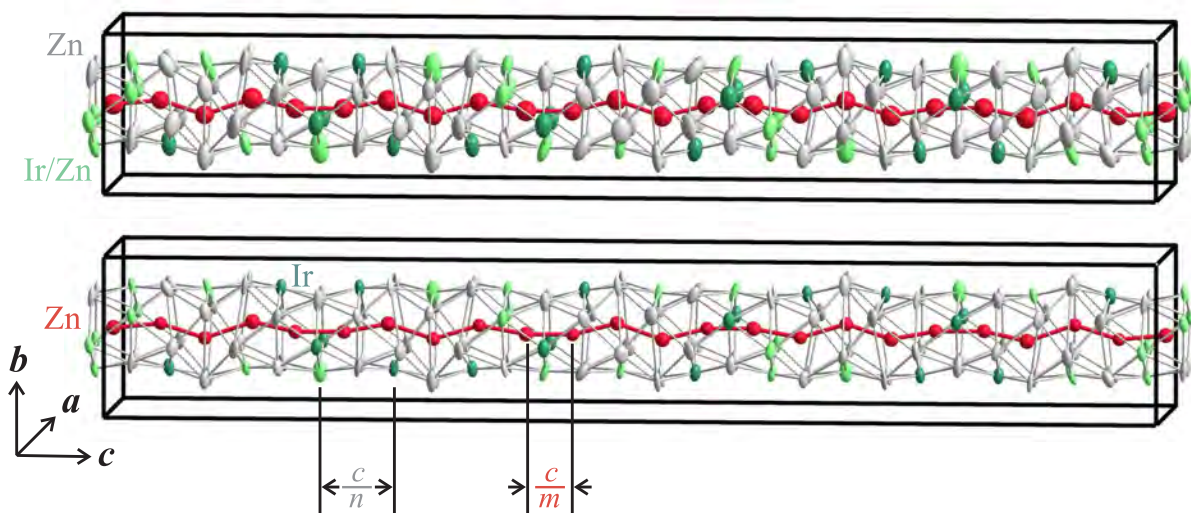


Abb. 152: Bild einer pentagonal-antiprismatischen Kolumne aus der Kristallstruktur des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ (*oC* 484). Die Atome sind durch ihre anisotropen (*chimney*) bzw. isotropen (*ladder*) thermischen Auslenkungsparameter für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% (oben) bzw. 25% (unten) dargestellt (Kristall whak03m). Die Dekoration der Punktlagen ist farbig codiert: reine Ir- und Zn-Lagen erscheinen dunkelgrün und hellgrau, gemischtbesetzte Ir/Zn-Lagen sind hellgrün und die Lagen der quasi-linearen Kette aus Zn-Atomen sind rot dargestellt. Hervorgehoben sind außerdem die unterschiedlichen Längenskalen von *chimney* (c/n) und *ladder* (c/m), die für eine Beschreibung der Phase als kommensurable Kompositstruktur bedeutsam sind.

nete Schnitt $0kl$ zeigt eine gleichartige Reflexverteilung und Intensitätsmodulation wie dies bei dem beobachteten Schnitt der Fall ist.

Die in c^* -Richtung beobachtete Intensitätsmodulation, bei der sich die Reflexintensität wellenartig auf- und abbaut, so daß Reflexgruppen auf der einen Seite sich mit ausgelichteten Bereichen des reziproken Raumes auf der anderen Seite im Auftreten abwechseln, legt zudem die Beschreibung der Strukturen als aperiodische Kristalle bzw. Approximanten hiervon nahe (inkommensurabel bzw. kommensurabel modulierte Kompositstrukturen). Die intensivsten Reflexe in c^* -Richtung liegen dann ungefähr auf den Gitterorten einer kleineren Basiszelle, die in $\pm c^*$ -Richtung benachbarten Reflexe mit zunehmend schwächerer Intensität lassen sich dann als Satellitenreflexe höherer Ordnung interpretieren. Im Rahmen der experimentell erreichten Ortsauflösung der Reflexlagen, lassen sich die Strukturen des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ und $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ allerdings auch auf herkömmliche Weise als gitterperiodische Kristallstrukturen verfeinern, die Wahl der Verfeinerungsmethode (moduliert \leftrightarrow nicht-moduliert) ist in diesem Sinne frei wählbar, insofern beide Arten der Datenbehandlung ihre Vor- und Nachteile besitzen (vgl. die am Ende des Abschnitts 2 vorgenommene Diskussion).

Allgemeine Summenformel Nachdem die pentagonal-antiprismatischen Kolumnarphasen als Vertreter einer Strukturfamilie aufgefasst werden können und das allgemeine Aufbauprinzip erkannt ist, ist es sinnvoll eine allgemeine Summenformel

$$\left\{ \overbrace{(\text{Ir}_x\text{Zn}_{7-x})_n}^{\text{chimney}} \overbrace{(\text{Zn}\square_{2(n/m)-1})_m}^{\text{ladder}} \right\}_Z \quad (16.4.1)$$

aufzustellen. Darin ist Z die Anzahl der Formeleinheiten, die Summenformel gibt daher die Zusammensetzung einer pentagonal-antiprismatischen Kolumne wieder. Auf die Anzahl von m Zn-

Atomen in der *ladder*-Teilstruktur entfällt die Anzahl von $2n - m$ Leerstellen \square (vgl. Gl. (16.3.7)), das sind $2(n/m) - 1$ Leerstellen pro Zn-Atom in der *ladder*-Teilstruktur. In der *chimney*-Teilstruktur zählt man insgesamt n Wiederholeinheiten und pro Wiederholeinheit zwei antiprismatisch orientierte pentagonale Maschen mit strukturbedingt je 3,5 Atomen, d. h. sieben im Ganzen.⁸⁴ Hiervon entfällt ein Anteil x auf die Edelmetallkomponente Ir. Daß neben den strukturellen Parametern n und m noch der Anteil x der Edelmetallkomponente berücksichtigt werden muß, liegt darin begründet, daß es bisher in keinem Fall gelungen ist, eine funktionale Anhängigkeit zwischen dem Verhältnis der Translationsperioden m/n und dem Edelmetallstoffmengenanteil χ_M ($M = \text{Rh, Ir, Ni, Pd, Pt}$) herzustellen. Vorläufig muß deshalb eine Anpassung der allgemeinen Formel an die experimentell bestimmten Stoffmengenanteile erfolgen, und zwar gemäß

$$\chi_{\text{Ir}} = \frac{nx}{nx + \{n(7-x) + m\}} \quad \Rightarrow \quad x = \left(\frac{m}{n} + 7\right) \chi_{\text{Ir}}, \quad (16.4.2)$$

was den prediktiven Charakter, im Hinblick auf bisher unentdeckt gebliebene Repräsentanten der Strukturfamilie, noch stark einschränkt. Nichtsdestotrotz liefert eine erste Analyse für die in diesem Kapitel besprochenen Ir-Zn-Phasen, entsprechend den Formulierungen

$$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100} \equiv \left\{ (\text{Ir}_{\frac{3}{2}}\text{Zn}_{7-\frac{3}{2}})_{14}(\text{Zn})_{23} \right\}_4 \quad (16.4.3)$$

$$\text{Ir}_{13,\bar{3}}\text{Zn}_{55,\bar{6}} \equiv \left\{ (\text{Ir}_{\frac{5}{3}}\text{Zn}_{7-\frac{5}{3}})_8(\text{Zn})_{13} \right\}_4 \quad (16.4.4)$$

ein interessantes Ergebnis, insofern sich der Ir-Anteil in der *chimney*-Teilstruktur erstaunlich gut als Bruch zweier aufeinanderfolgender *Fibonacci*-Zahlen ($3/2$ bzw. $5/3$) annähern läßt. Inwieweit es sich hier um eine Koinzidenz,^[489] oder eine aus ersten Prinzipien begründbare kristallchemische Notwendigkeit handelt, kann aber auf Basis der noch spärlichen Datenlage bisher nicht beurteilt werden.

⁸⁴Die Anzahl der Atome in einer pentagonalen Masche reduziert sich von 5 auf 3,5 Atome, da eine Verknüpfung der Kolumnen längs der kürzesten Elementarzellachse vorliegt und die beteiligten Atomlagen daher nur zur Hälfte gezählt werden (symmetriebedingt sind jeweils zwei Atomlagen einer pentagonalen Maschen aneinander gekoppelt).

Tab. 80: Atomlageparameter und äquivalente (U_{eq}) bzw. isotrope (U_{iso}) Auslenkungsparameter des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ (Auslenkungsparameter in 10^4 pm^2 , äquivalente/isotrope Auslenkungsparameter für die Lagen M1–Zn28/Zn29–Zn40, Kristall ak03m). Für die gemischtbesetzten Lagen (Symbol M) gibt der Besetzungsfaktor f die relative Besetzung der Lage durch Ir-Atome an: es gilt $f(\text{M}) = f_{\text{Ir}}$, sowie $f_{\text{Zn}} = 1 - f_{\text{Ir}}$. Die Lagen M1 bis Zn28 konstituieren den *chimney*, die Lagen Zn29 bis Zn40 bilden die *ladder*.

Atom	Lage	x	y	z	f	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
M1	8f	0	0,258(3)	0,0180(4)	0,53(9)	1131(156)
Ir2	8f	0	0,255(2)	0,4473(3)	1	1203(77)
M3	8f	0	0,241(4)	0,0903(5)	0,35(11)	1391(226)
M4	8f	0	0,257(2)	0,3742(3)	0,82(9)	1069(117)
Ir5	8f	0	0,258(2)	0,1590(3)	1	1115(79)
M6	8f	0	0,235(5)	0,3037(8)	0,19(9)	1679(256)
Ir7	8f	0	0,260(2)	0,2340(3)	1	1096(79)
M8	16g	0,176(1)	0,092(2)	0,0201(3)	0,46(5)	1073(112)
Ir9	16g	0,1735(5)	0,411(1)	0,3041(2)	1	1122(61)
M10	16g	0,322(1)	0,093(3)	0,1278(4)	0,26(6)	1284(160)
Ir11	16g	0,1750(7)	0,411(2)	0,0880(2)	1	1327(72)
Zn12	16g	0,383(2)	0,294(5)	0,0183(5)	1	1344(154)
Zn13	16g	0,125(2)	0,259(5)	0,0532(7)	1	1344(136)
Zn14	16g	0,390(2)	0,189(5)	0,0884(5)	1	1327(150)
Zn15	16g	0,125(2)	0,285(4)	0,1266(5)	1	1240(143)
Zn16	16g	0,129(2)	0,275(4)	0,3420(5)	1	1127(129)
Zn17	16g	0,105(1)	0,192(4)	0,1965(6)	1	1369(133)
Zn18	16g	0,126(2)	0,277(4)	0,2661(5)	1	1200(139)
Zn19	16g	0,325(2)	0,402(4)	0,0590(6)	1	1369(144)
Zn20	16g	0,191(2)	0,125(4)	0,0907(6)	1	1321(148)
Zn21	16g	0,322(2)	0,390(4)	0,1179(6)	1	1311(138)
Zn22	16g	0,180(2)	0,093(4)	0,1579(5)	1	1224(138)
Zn23	16g	0,179(2)	0,094(4)	0,2353(5)	1	1127(125)
Zn24	16g	0,177(2)	0,386(4)	0,2246(6)	1	1292(135)
Zn25	16g	0,193(1)	0,128(3)	0,3037(6)	1	949(102)
Zn26	16g	0,175(2)	0,389(4)	0,1687(7)	1	1300(131)
Zn27	16g	0,324(2)	0,095(4)	0,0495(6)	1	1315(144)
Zn28	16g	0,186(2)	0,380(4)	0,0143(6)	1	1456(158)
Zn29	4a	0	0	0	1	1417(225)
Zn30	8f	0	0,028(4)	0,0447(7)	1	997(125)
Zn31	8f	0	0,441(5)	0,4128(8)	1	1197(148)
Zn32	8f	0	0,040(6)	0,131(1)	1	1503(182)
Zn33	8f	0	0,479(5)	0,3270(8)	1	1204(146)
Zn34	8f	0	0,486(5)	0,2808(8)	1	1133(134)
Zn35	8f	0	0,039(6)	0,261(1)	1	1384(159)
Zn36	8f	0	0,446(4)	0,196(1)	1	1208(125)
Zn37	8f	0	0,032(4)	0,3475(8)	1	1073(131)
Zn38	8f	0	0,474(5)	0,1079(9)	1	1341(156)
Zn39	8f	0	0,476(4)	0,0642(8)	1	1084(130)
Zn40	8f	0	0,053(5)	0,4785(9)	1	1273(158)

Tab. 81: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in 10^4 pm^2) für $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ (Kristall ak03m).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1	828(171)	1927(288)	639(259)	-229(188)	0	0
Ir2	880(96)	1901(154)	827(194)	43(107)	0	0
M3	933(237)	2353(425)	886(354)	-169(263)	0	0
M4	871(142)	1632(190)	705(211)	69(144)	0	0
Ir5	836(101)	1749(174)	759(199)	125(130)	0	0
M6	862(241)	2848(513)	1328(419)	268(455)	0	0
Ir7	832(95)	1696(169)	759(195)	-80(131)	0	0
M8	813(122)	1638(188)	769(204)	-165(132)	-58(71)	119(89)
Ir9	858(66)	1716(105)	792(129)	-48(98)	25(66)	-80(45)
M10	968(172)	1909(263)	973(283)	-326(180)	250(105)	-226(127)
Ir11	1019(85)	1954(144)	1009(160)	-26(95)	37(65)	-106(68)
Zn12	754(142)	2582(442)	695(273)	86(258)	-68(135)	94(178)
Zn13	1101(171)	1670(263)	1261(371)	-688(227)	-78(195)	-24(182)
Zn14	842(166)	2330(422)	808(283)	-72(259)	117(137)	-109(176)
Zn15	932(178)	2308(405)	482(271)	137(276)	67(127)	1(174)
Zn16	809(160)	1876(327)	696(309)	90(254)	165(125)	-207(143)
Zn17	728(133)	2665(361)	712(235)	28(318)	-37(158)	372(143)
Zn18	839(160)	2179(384)	582(284)	-144(280)	-153(129)	2(156)
Zn19	958(189)	2273(383)	877(337)	101(293)	237(161)	342(183)
Zn20	783(160)	2255(399)	926(348)	-269(274)	-89(140)	-105(180)
Zn21	1180(180)	2055(362)	699(340)	418(264)	-197(164)	147(183)
Zn22	840(168)	1894(331)	937(354)	296(262)	195(138)	171(160)
Zn23	873(156)	1820(309)	689(312)	-364(240)	-255(138)	290(159)
Zn24	1109(180)	2073(350)	696(352)	-3(270)	114(161)	-21(176)
Zn25	788(124)	1372(217)	688(275)	183(245)	-24(148)	-125(109)
Zn26	1159(189)	1963(357)	777(337)	20(275)	-259(170)	-105(182)
Zn27	873(177)	2082(366)	988(362)	246(265)	-399(155)	-317(183)
Zn28	957(182)	2158(373)	1255(414)	-340(300)	217(159)	-137(190)

Tab. 82: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$.

Probe	ak03m
Chemische Formel	$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$
Kristallographische Formel (Formeleinheit)	$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$
$x_{\text{Ir}}/\%$	17,4
Molmasse/ g mol^{-1}	10509,79
Kristallsystem, Raumgruppentyp, <i>Pearson</i> -Symbol	orthorhombisch, <i>C m c e</i> (Nr. 64), <i>oC</i> 484
<i>Z</i>	4
<i>a</i> /pm	1286,0(3)
<i>b</i> /pm	909,9(2)
<i>c</i> /pm	5991,6(9)
$V/10^6 \text{ pm}^3$	7011(2)
Röntgenographische Dichte $\rho_X/\text{g cm}^{-3}$	9,957
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	72,314
Kristallfarbe, -glanz	silberfarben, metallisch
Kristallform, -habitus	polyedrisch, isometrisch
Kristallabmessungen/ mm^3	$0,07 \times 0,11 \times 0,31$
Diffraktometer	IPDS (Stoe & Cie.)
Strahlung	Mo- $K\alpha$
Monochromator	Graphit
<i>T</i> /K	293(2)
Abstand Kristall-IP/mm	130,0
$\phi_{\text{min}} - \phi_{\text{max}}/^\circ$	0,0-270,0
$\Delta\phi/^\circ$	1,0
Belichtungszeit/min	10,00
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}/^\circ$	5,52-33,37
Miller Index Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-7 \leq k \leq 7$ $-41 \leq l \leq 43$
Anzahl gemessener Reflexe	3262
$\langle I/\sigma(I) \rangle$ (alle Daten)	5,60
Vollständigkeit des Datensatzes	72,3
Datenreduktion	IPDS-Software, ^[238] X-RED, ^[239] X-SHAPE ^[240]
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallflächenindizierung
min/max Transmission	0,0232 / 0,1439
Anzahl unabhängiger Reflexe nach Mittelung	3024
R_{int}	0,2363
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97) ^[241]
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix (SHELXL-97) ^[241]
Anzahl verwendeter Reflexe	750
davon beobachtet ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	170
Anzahl Parameter	273
$R_1(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,1600
$R_1(F)$ (alle Daten)	0,2582
Gewichtungsfaktor	0,2000
$wR_2(F^2)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,4515
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0,5002
Goodness of Fit (F^2)	1,340
Extinktionskoeffizient	0,000029(18)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}/\Delta\rho_{\text{max.}}$ ($10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$)	-2,539 / 3,156

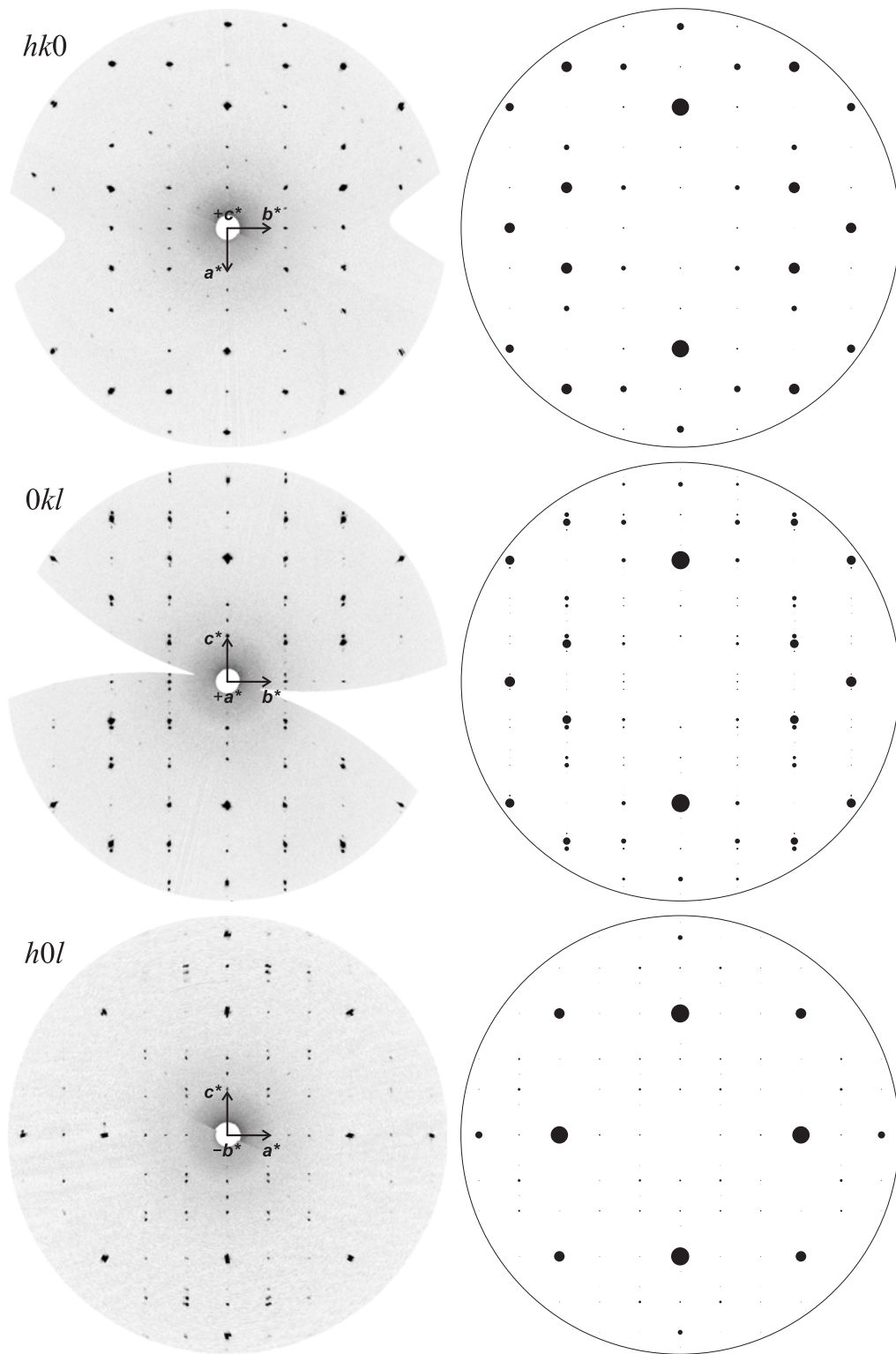


Abb. 153: Aus Flächendetektordaten rekonstruierte Schnitte des reziproken Raumes (IPDS, ds15a, links) und auf Grundlage des für $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ ($oC\ 276$) abgeleiteten Strukturmodells erstellte Simulationen derselben (rechts). Absteigend abgebildet sind die Rekonstruktion und Simulation der reziproken Schichten $hk0$, $0kl$ und $h0l$. Kristallographische Achsen sind nicht maßstäblich wiedergegeben.

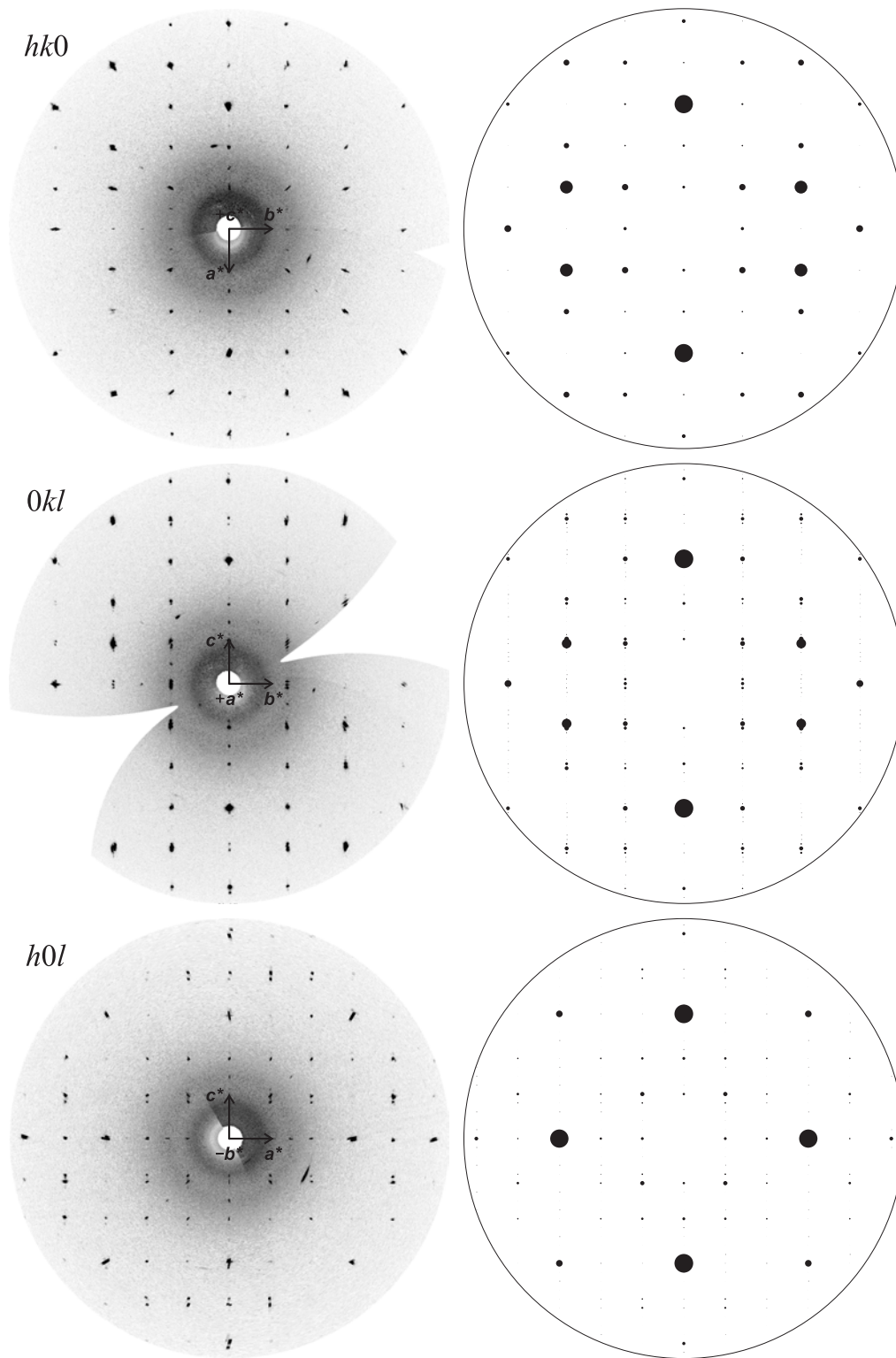


Abb. 154: Aus Flächendetektordaten rekonstruierte Schnitte des reziproken Raumes (IPDS, $ak03m$, links) und auf Grundlage des für $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ (oC 484) abgeleiteten Strukturmodells erstellte Simulationen derselben (rechts). Absteigend abgebildet sind die Rekonstruktion und Simulation der reziproken Schichten $hk0$, $0kl$ und $h0l$. Kristallographische Achsen sind nicht maßstäblich wiedergegeben.

16.5 Das Färbeproblem bei pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen

Einleitung Ähnlich wie bei den γ -messingartigen Clusterstrukturen stellt sich auch bei den pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen die Frage nach der Ausordnung der Edelmetallatome auf spezifische Punktlagen innerhalb der Kristallstruktur (bevorzugt besetzte Punktlagen = Punktlagenpräferenzen der Minoritätskomponente = Färbeproblem). Wie Abb. 151 zeigt, sind die Strukturen des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$, $\text{Pd}_{15}\text{Zn}_{54}$ und $\text{Pt}_{18}\text{Zn}_{51}$ vergleichbar, insofern dieselben kristallographischen Lagen durch einen variierenden Anteil von Edelmetallatomen besetzt werden.

Es verdient besondere Erwähnung im Hinblick auf das bereits mehrfach angesprochene Färbeproblem bei intermetallischen Phasen,^[161, 162] daß bei allen bisher beschriebenen Phasen, die dem beschriebenen Aufbauprinzip genügen, die Atome der Minoritätskomponente (der Edelmetalle) peripher, d. h. innerhalb des Gerüsts der pentagonal-antiprismatischen Kolumnen vorzufinden sind, während die darin einbeschriebene Atomkette immer und ausschließlich aus den Atomen der Majoritätskomponente Zn zusammengesetzt ist.

Im folgenden Abschnitt wird eine detaillierte, vergleichende Analyse der genannten Kristallstrukturen vorgenommen, um die phänomenologischen Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Strukturen im Hinblick auf die bevorzugte Besetzung spezifischer Punktlagen herauszustellen.

Punktlagenpräferenzen der Edelmetallatome in den 3,4 nm-oC 276-Strukturen Zur Analyse der Punktlagenpräferenzen wird die jeweilige Dekoration der einzelnen pentagonalen Maschen der in c -Richtung verlaufenden eindimensional-unendlichen Kolumnen durch Edelmetallatome betrachtet. Aufgrund der beidseitigen Verknüpfung (bzw. Kondensation) der Kolumnen längs der kurzen (basistransformationsinvarianten) Achse der Kristallstruktur zählen von den fünf Atomen einer pentagonalen Masche nur $\frac{1}{2} + \frac{2}{1} + \frac{2}{2} = 3,5$ zu einer Kolumne. Da es sich ferner um zentrosymmetrische Kristallstrukturen handelt, reicht es aus, eine halbe Translationsperiode in c -Richtung, d. h. acht pentagonale Maschen P_n ($n = 1, \dots, 8$) zu betrachten. Für jede Struktur werden nun die folgenden Parameter tabelliert (Tab. 83):

- (i) die absolute Anzahl der Edelmetallatome N_M ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ir}$) pro pentagonaler Masche P_i der Kolumnarstruktur,
- (ii) die relative Anzahl der Edelmetallatome $\frac{N_M}{N}$ bezogen auf die Gesamtzahl der Atome pro pentagonaler Masche ($N = 3,5$),
- (iii) die Summe der Edelmetallatome \sum_M pro halber Kolumne,
- (iv) die Abweichung der lokalen zur mittleren Atomanzahl $\xi_M = \frac{N_M}{N} - \langle \frac{N_M}{N} \rangle$ einer pentagonalen Masche,
- (v) sowie die Mittelwerte $\langle N_M \rangle$, $\langle \frac{N_M}{N} \rangle$ und $\langle \xi_M \rangle$.

Die lokalen Abweichungen ξ_M des Edelmetallgehalts pentagonaler Maschen bezüglich ihres durchschnittlichen Edelmetallgehalts sind außerdem in Abb. 155 graphisch dargestellt.

Folgende Beobachtungen sind der numerischen Analyse sowie der graphischen Auftragung zu entnehmen:

Tab. 83: Punktlagenpräferenzen (summiert auf pentagonale Maschen) in den Kristallstrukturen der 3,4 nm-*oC* 276 Phasen für Vertreter der Systeme Pt–Zn, Pd–Zn und Ir–Zn (Erläuterungen im Text; Par. = Parameter, $\text{Pt}_{26}\text{Zn}_{74} \cong \text{Pt}_{18}\text{Zn}_{51}$, $\text{Pd}_{22}\text{Zn}_{78} \cong \text{Pd}_{15}\text{Zn}_{54}$, $\text{Ir}_{19}\text{Zn}_{81} \cong \text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$).

Phase	Par.	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	P_8	\sum_M	$\langle \text{Par.} \rangle$
$\text{Pt}_{26}\text{Zn}_{74}$	N_{Pt}	2,500	0,500	0,500	0,500	1,458	2,500	0,500	0,500	8,958	1,120
	$\frac{N_{\text{Pt}}}{N}/\%$	71,43	14,29	14,29	14,29	41,66	71,43	14,29	14,29		32,00
	$\xi_{\text{Pt}}/\%$	+39,43	-17,71	-17,71	-17,71	+9,66	+39,43	-17,71	-17,71		± 0
$\text{Pd}_{22}\text{Zn}_{78}$	N_{Pd}	1,540	0,500	0,380	0,500	1,500	2,380	0,500	0,400	7,700	0,963
	$\frac{N_{\text{Pd}}}{N}/\%$	44,00	14,29	10,86	14,29	42,86	68,00	14,29	11,43		27,50
	$\xi_{\text{Pd}}/\%$	+16,50	-13,21	-16,64	-13,21	+15,36	+40,50	-13,21	-16,07		± 0
$\text{Ir}_{19}\text{Zn}_{81}$	N_{Ir}	1,665	0,500	0,130	0,500	0,780	2,130	0,500	0,345	6,550	0,819
	$\frac{N_{\text{Ir}}}{N}/\%$	47,57	14,29	3,71	14,29	22,29	60,86	14,29	9,86		23,40
	$\xi_{\text{Ir}}/\%$	+24,17	-9,11	-19,69	-9,11	-1,11	+37,46	-9,11	-13,54		± 0

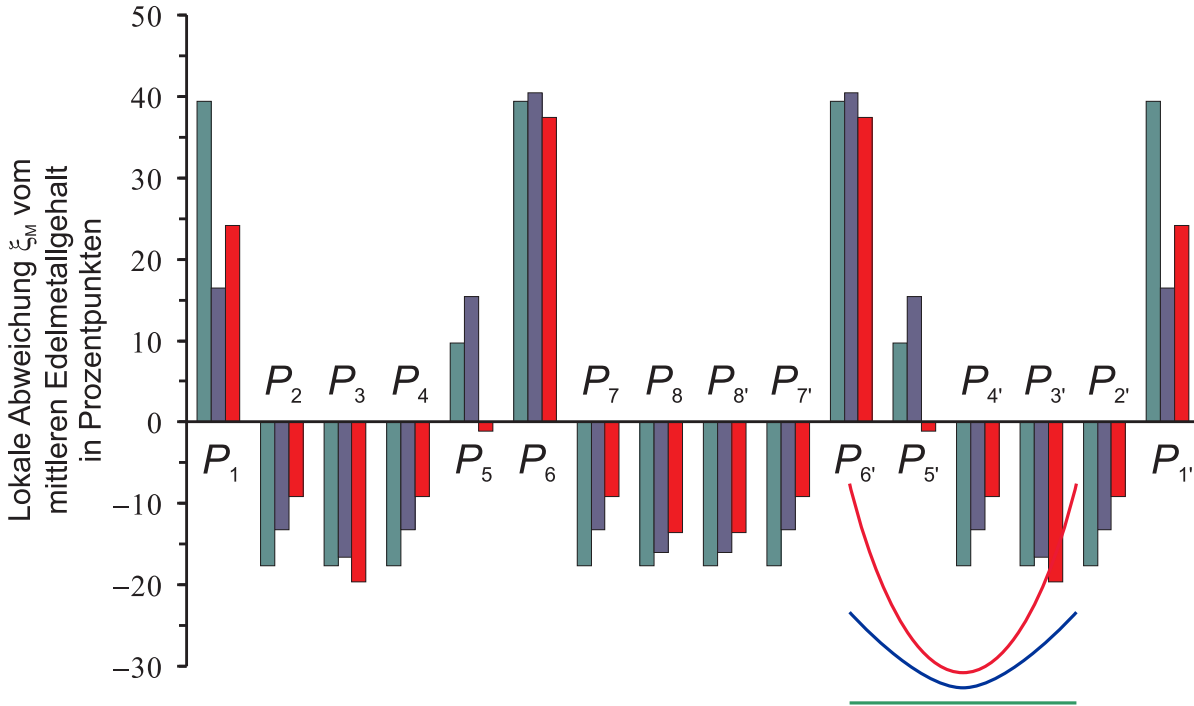


Abb. 155: Modulation des lokalen Edelmetallgehalts ξ_M relativ zum mittleren Edelmetallgehalt $\langle \frac{N_M}{N} \rangle$ (Null-Linie) beim Fortschreiten entlang der pentagonalen Maschen P_i in Richtung der c -Achse für $\text{Pt}_{26}\text{Zn}_{74}$ (grüne Balken), $\text{Pd}_{22}\text{Zn}_{78}$ (blaue Balken) und $\text{Ir}_{19}\text{Zn}_{81}$ (rote Balken). $P_{i'}$ bezeichnet die zu P_i zentrosymmetrisch gelegene pentagonale Masche. Siehe auch Tab. 83 für numerische Details.

- (i) der mittlere Edelmetallgehalt pro pentagonal-antiprismatischer Kolumne, $\langle \frac{N_M}{N} \rangle$, sinkt von 32,0 % ($\text{Pt}_{26}\text{Zn}_{74}$) auf 23,4 % ($\text{Ir}_{19}\text{Zn}_{81}$),
- (ii) gleichzeitig hierzu verändert sich die Modulation des relativen Ir-Gehalts: die pentagonalen Maschen P_2 , P_4 und P_7 erfahren eine relative Anreicherung bei absolut konstanter Edelmetallatomanzahl, die pentagonalen Maschen P_3 , P_6 und P_8 erfahren eine absolute

Abreicherung, die sich im Falle der pentagonalen Masche P_8 jedoch als relative Anreicherung ausdrückt, während für die verbleibenden pentagonalen Maschen P_1 und P_5 kein einheitlicher Trend zu beobachten ist. Phänomenologisch wird aus einer „blockartigen“ Variation des Edelmetallgehaltes eine in der Tendenz „sinusförmige“ Variation (Trendlinien in Abb. 155; vgl. hierzu Abschnitt 20.6.1).

Die phänomenologische Analyse der Punktlagenpräferenzen und der statistischen Verteilung der Edelmetallkomponente in der *chimney*-Teilstruktur ist nur der erste Schritt zu einer tiefgründigeren Analyse des Färbeproblems auf der Grundlage von Elektronenstrukturrechnungen. Erste Ergebnisse dieser Art liegen bisher für die prototypische γ -Messing Phase Cu_5Zn_8 , sowie für einige pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen des Pd–Cd-Systems vor.^[379, 490]

Ausblick Die relativ weite Verbreitung legt nahe, daß auch in den verbliebenen Edelmetall–Zink-Systemen Phasen derselben Art existieren können, wobei der zweifelsfreie Nachweis ihrer Nichtexistenz in diesen Systemen für die strukturchemische Diskussion in mindestens dem gleichen Maße bedeutsam wäre. Das gehäufte Auftreten von unterschiedlichen Vertretern der pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen, die innerhalb eines Systems in einem relativ eng umgrenzten Zusammensetzungsbereich und in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander, d. h. als Phasenbüschel, existieren, erscheint zudem als Motivation zukünftiger Forschungen: nämlich die noch weiß gebliebenen Flecken in den entsprechenden Zustandsgebieten der beschriebenen Systeme erstmals zu erkunden und vor allem im Umfeld der bereits strukturell charakterisierten Phasen noch einmal nach neuen Vertretern dieser Strukturfamilie zu suchen.

17 Kristallstruktur und Eigenschaften des IrZn

Einleitung Die empirisch gefundene Häufigkeitsverteilung binärer intermetallischer Phasen als Funktion ihrer Zusammensetzung^[43] ließ die Existenz einer äquimolar zusammengesetzten Phase IrZn als grundsätzlich wahrscheinlich erscheinen und in der Tat beherbergt das Ir–Zn-System eine solche Phase mit einer vergleichsweise einfachen, aber für Verbindungen der Übergangsmetalle mit Zn bislang beispiellosen Struktur.

17.1 Präparation und Charakterisierung

17.1.1 Synthese und Mikroanalyse

Einen Überblick über die Reaktionsbedingungen die im Falle des IrZn zu röntgenographisch phasenreinen Präparaten führten gibt Tab. 84. Die wesentlichen Erfordernisse für eine in diesem Sinne erfolgreiche Synthese sind die genaue Einwaage der Edukte, sowie die Platzierung der Ampulle im Ofen, so daß innerhalb derselben kein Zink durch Kondensationsprozesse aus dem Reaktionsbereich entfernt wird (Vermeidung bzw. geeignete Ausnutzung eines vorhandenen Temperaturgradienten).

Tab. 84: Einige Beispiele für röntgenographisch phasenreine Präparationen des IrZn und dazu verwendete Reaktionsbedingungen. Einsatz für Leitfähigkeitsmessung (wh15), Hochdruckexperimente (wh86,wh87), XAS (wh105).

Probe	Einwaage (Formel)	Ansatzgröße/mg	Temperaturprogramm der Wärmebehandlung
wh10	IrZn	100	RT \rightarrow 200 °C/h \rightarrow 1100 °C \rightarrow 2 °C/h \rightarrow 1000 °C \rightarrow 200 °C/h \rightarrow RT Teil der Probe bei 500 °C(7 d) nachgetempert
wh15	IrZn	200	RT \rightarrow 375 min \rightarrow 1250 °C(30 min) \rightarrow 375 min \rightarrow RT
wh16	IrZn	200	wie wh15, Teil der Probe bei 700 °C(7d) nachgetempert
wh66	IrZn	600	RT \rightarrow 120 °C/h \rightarrow 1000 °C(60 h) \rightarrow 120 °C/h \rightarrow RT
wh67	IrZn	600	RT \rightarrow 383 min \rightarrow 1300 °C(10 min) \rightarrow 3 h \rightarrow 700 °C(48 h) \rightarrow 203 min \rightarrow RT
wh86	IrZn	600	RT \rightarrow 383 min \rightarrow 1300 °C(10 min) \rightarrow 3 h \rightarrow 700 °C(48 h) \rightarrow 203 min \rightarrow RT
wh87	IrZn	600	RT \rightarrow 383 min \rightarrow 1300 °C(10 min) \rightarrow 3 h \rightarrow 700 °C(48 h) \rightarrow 203 min \rightarrow RT
wh88	Ir _{0,505} Zn _{0,495}	600	RT \rightarrow 120 °C/h \rightarrow 1000 °C(24 h) \rightarrow 120 °C/h \rightarrow RT
irzn	IrZn	600	RT \rightarrow 1 °C/min \rightarrow 1050 °C(9999 min) \rightarrow 0,1 °C/min \rightarrow 150 °C \rightarrow O \rightarrow RT
wh105	Ir _{0,5025} Zn _{0,4975}	1000	RT \rightarrow 120 °C/h \rightarrow 1020 °C(60 h) \rightarrow 120 °C/h \rightarrow RT

Die mehrtägige Warmbehandlung einer Probe der nominellen Zusammensetzung Ir_{1+x}Zn_{1-x} ($x \approx 0,005$) bei 1020 °C (60 h) lieferte 1 g röntgenographisch einphasiges Produkt (wh105, Tab. 84). Innerhalb der Fehlergrenzen der Methode bestätigen EDX-Messungen die alleinige Anwesenheit von Ir und Zn nahe einem äquimolaren Verhältnis. Die aus der Mittelung von 20 Einzelmessungen erhaltene Zusammensetzung ist Ir_{0,49(3)}Zn_{0,51(3)} (wh10).

Die beschriebene Probe wurde gezielt mit einem marginalen Ir-Überschuß hergestellt, um im Falle einer Nebenreaktion und im Hinblick auf die Messung phasenspezifischer physikalischer Eigenschaften (Magnetismus, XAS) die Bildung der Ir-reicheren Nachbarphase Ir(Zn) zu begünstigen, deren Eigenschaften besser bekannt sind und sich im Zweifel als weniger störend erweisen, als die der Zn-reichen Nachbarphasen IrZn₂ bzw. Ir₇Zn₁₉. Zur Bildung einer pulverdiffraktometrisch nachweisbaren Nebenphase kam es allerdings bei den geringen Abweichungen von der äquimolaren Zusammensetzung noch nicht.

Die Reinheit des hergestellten IrZn lässt sich zum Teil auch am Vorhandensein oder Fehlen einer starken bevorzugten Orientierung der Kristallite nach (001) erkennen (Abb. 156). Eine solche bevorzugte Orientierung ließ sich nahezu ausschließlich an besonders reinen Proben beobachten, während sie mit der Anwesenheit einer zweiten Phase im Reaktionsprodukt sehr viel weniger stark ausgeprägt zu beobachten war (bei vergleichbaren Präparationsbedingungen der Pulverproben – als Acetonaufschlammung – auf dem für die Pulverdiffraktometrie verwendeten Siliciumeinkristallträger).

17.1.2 Homogenitätsgebiet, thermische Stabilität und Koexistenzen

Homogenitätsgebiet Allen experimentellen Befunden nach besitzt IrZn nur eine vernachlässigbar geringe Phasenbreite. Proben der nominellen Zusammensetzungen Ir_{49,5}Zn_{50,5} und Ir_{50,5}Zn_{49,5} sind bereits pulverdiffraktometrisch erkennbar zweiphasig. Zur zinkreichen Seite koexistiert IrZn mit der rhomboedrisch verzerrten γ -Messingphase Ir₇Zn₁₉ (hR78), auf der iridiumreichen Seite

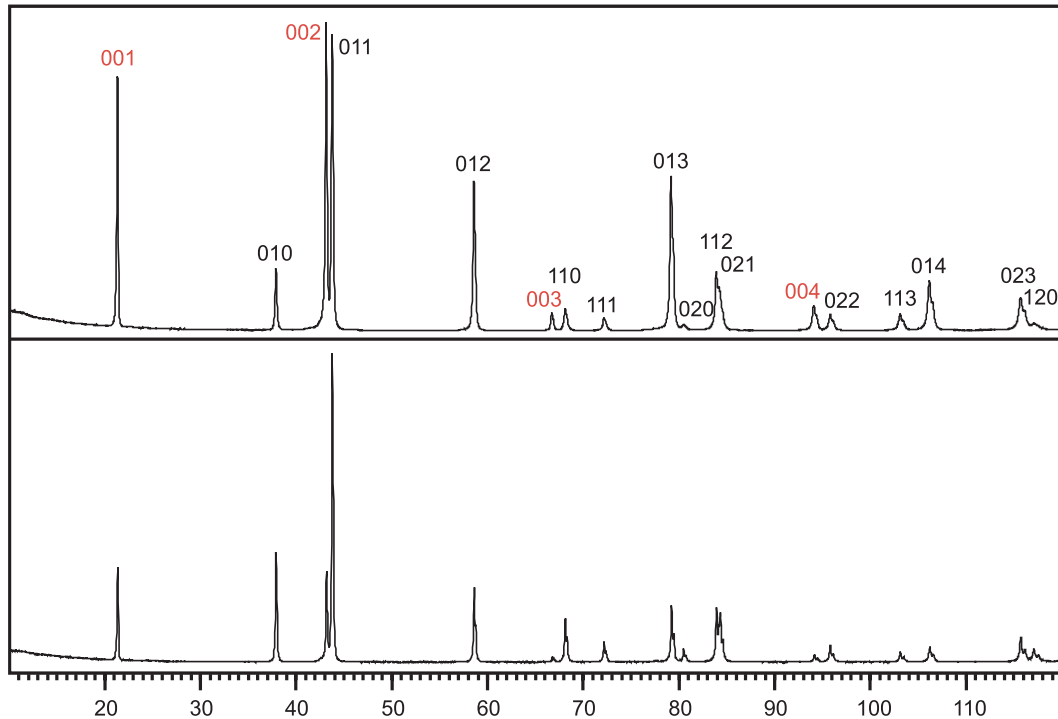


Abb. 156: Pulverdiffraktogramme des IrZn mit starker (oben) und geringer (unten) bevorzugter Orientierung der Kristallite. Die bevorzugte Orientierung erfolgt senkrecht zu den (001)-Flächen der Kristalle. Rot hervorgehoben sind die vor allem betroffenen 00*l*-Reflexe, an denen der Effekt am deutlichsten beobachtet werden kann (siehe vor allem 002).

schließt sich bereits die feste Lösung aus Zink in Iridium, Ir_{1-x}Zn_x (*cF* 4; auch als Ir(Zn) bezeichnet) an (vgl. 17.1.3). Bisher gibt es keine Hinweise auf iridiumreichere intermetallische Phasen als IrZn, allerdings können speziell bei tieferen Temperaturen stabile Ausordnungsvarianten des kubisch flächenzentriert kristallisierenden Mischkristalls nicht ausgeschlossen werden.⁸⁵ Auch eine Polymorphie des IrZn kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, insofern abgeschreckte Proben vereinzelt wenige zusätzliche, schwache Reflexe aufwiesen, die keiner der beschriebenen Nachbar- oder Nebenphasen zugeordnet werden konnten (evtl. aber zu IrZn im CsCl-Typ passen).

Thermische Stabilität Einphasiges IrZn zersetzt sich oberhalb einer kritischen Temperatur von $T_p \approx 1073$ °C peritektoid in die festen Phasen IrZn₂ (*hP* 3) und die Randlösungsphase Ir_{1-x}Zn_x. Der Nachweis der Zersetzung gelingt durch schnelles Abschrecken (< 2 s) der Probe von oberhalb der Zersetzungstemperatur in Eiswasser; Pulverdiffraktogramme solcher Proben sind *dreiphasig* (Abb. 157), was auf eine unvollständig erfolgte Umwandlung in IrZn zurückgeführt werden kann (Nichtgleichgewichtsproben).

Die Bestimmung der Zersetzung erfolgte durch thermoanalytische Messungen (Abb. 158). Unabhängig von den Versuchen mit Quarzglasampullen wurden thermoanalytische Experimente in Mo- und Ta-Tiegeln durchgeführt. Die Zersetzungstemperatur des IrZn ist hierbei gleichermaßen gut bestimmbar (Tab. 85). Bei der Thermoanalyse im Ta-Tiegel wird bei 1075 °C die thermische Zersetzung des IrZn beobachtet und bei 1287 °C ein weiterer endothermer Effekt, der als Reaktion

⁸⁵Theoretische Rechnungen für eine Cu₃Au isotype Phase Ir₃Zn ergeben allerdings eine positive Bildungsenthalpie von etwa 0,2 eV/Atom.^[491]

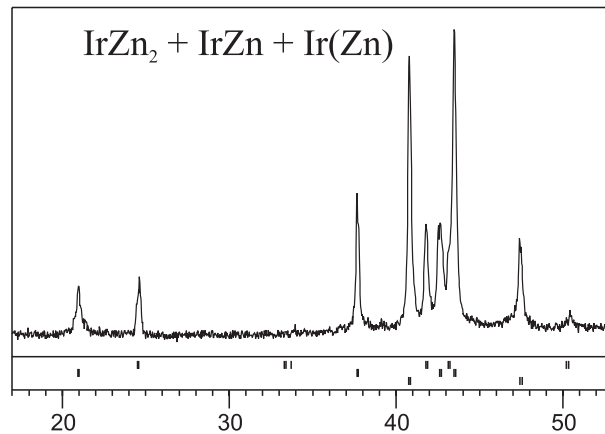


Abb. 157: Pulverdiffraktometrischer Nachweis der mit IrZn koexistierenden Phasen. Aufgetragen sind die relative Intensität I_{rel} gegen den Beugungswinkel $2\theta/^\circ$ im Intervall $17 < 2\theta/^\circ < 53$. Die berechneten *Bragg*-Orte der koexistierenden Phasen sind, in der Reihenfolge ihrer Nennung im Titel, durch von oben nach unten verlaufende Reihen vertikaler Striche markiert. In einzelnen koexistieren (Massenanteile vorangestellt): 22,4(1)% IrZn₂ + 24,3(9)% IrZn + 53,3(1)% Ir(Zn) (dw08te). Die vorgestellte Probe wurde durch schnelles Abschrecken einer Probe der Zusammensetzung IrZn erhalten (von 1300 °C in unter 2 s auf die Temperatur einer Eis/Wasser-Mischung).

mit dem Tiegelmaterial interpretiert wird (die Rückumwandlung, wie in Abb. 158 zu sehen, wird danach nicht beobachtet; in einem anschließenden Aufheizschritt wird auch die Zersetzung nicht mehr detektiert). Eine aufgrund pulverdiffraktometrischer Resultate zunächst vermutete Umwandlung in eine Hochtemperaturphase, möglicherweise vom CsCl-Typ, bestätigte sich bisher nicht. Speziell durch schnelles Abschrecken erhaltene Proben zeigen allerdings pulverdiffraktometrisch Reflexmuster verschiedenster Intensitätsmodulation, was bislang auf eine unzureichende Kontrolle der Abschreckbedingungen zurückgeführt wird.

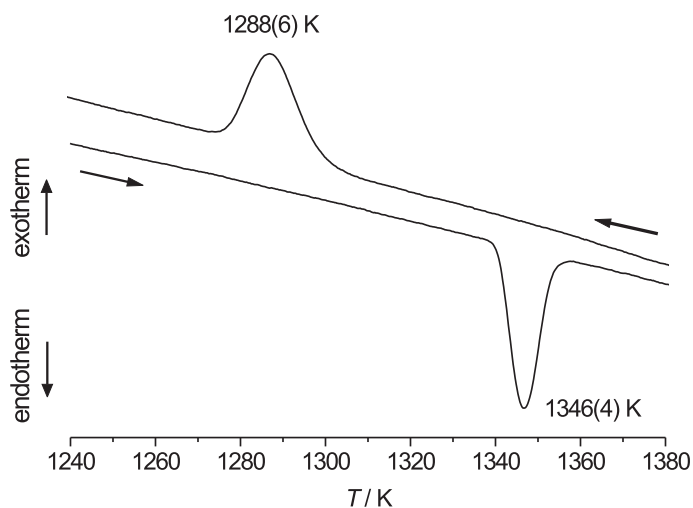


Abb. 158: Thermoanalyse des IrZn. Oberhalb von 1073 °C erfolgt Zersetzung in IrZn₂ und Ir(Zn).

Koexistenzen Für pulverdiffraktometrisch belegte Koexistenzen gibt Tabelle 86 die metrischen Daten wieder.

Tab. 85: Thermoanalyseexperimente an IrZn in unterschiedlichen DSC-Probenbehältern. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug jeweils 10 K/min. Aufeinanderfolgende Zyklen nach unten aufgetragen.

Tiegelmaterial	Einwaage/mg	$\vartheta_{\text{top}} \uparrow / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{top}} \downarrow / ^\circ\text{C}$
SiO ₂	24,2	1072	1013
		1073	1014
		1073	1014
		1074	1014
Mo	38,9	1076	1016
		1076	1015
Ta	37,6	1075	×

Tab. 86: Gitterparameter (in pm, Bestimmung bei Raumtemperatur) des IrZn und benachbarter Phasen aus ein-, zwei- und dreiphasigen Proben. Werte für zweiphasige Proben sind aus bis zu fünf Proben unterschiedlicher Nominalzusammensetzung innerhalb des jeweiligen Koexistenzgebietes gemittelt. Der in Klammern angegebene Fehler entspricht hier der Standardabweichung aus der Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert und nicht derjenigen einzelner Rietveldverfeinerungen.

a) IrZn und unterhalb von $T_p = 1073 \text{ }^\circ\text{C}$ damit koexistierende Phasen:			
$n_{\text{Ir}}/n_{\text{Zn}}$	Ir ₇ Zn ₁₉ hR 78	IrZn hP 2	Ir _{1-x} Zn _x cF 4
< 1	$a = 1285,7(4)$ $c = 778,0(3)$	$a = 276,2(1)$ $c = 421,9(3)$	
= 1		$a = 276,34(1)$ $c = 421,86(2)$	
> 1		$a = 275,7(1)$ $c = 422,5(3)$	$a = 383,08(3)$
b) Produkte der peritektoiden Zersetzung oberhalb (abgeschreckt):			
$n_{\text{Ir}}/n_{\text{Zn}}$	IrZn ₂ hP 3	IrZn hP 2	Ir _{1-x} Zn _x cF 4
= 1	$a = 417,3(1)$ $c = 270,1(1)$	$a = 276,0(1)$ $c = 422,8(1)$	$a = 383,8(1)$

Zur Koexistenz der Phasen Ir₇Zn₁₉ und IrZn Da es sich bei IrZn wie Ir₇Zn₁₉ gleichermaßen um Phasen mit verschwindender Phasenbreite („Strichphasen“) handelt, kann die pulverdiffraktometrische Analyse von Proben wechselnder Zusammensetzung, $\frac{7}{26} < \chi_{\text{Ir}} < \frac{1}{2}$, nicht nur dazu benutzt werden, um die Koexistenz beider Phasen nachzuweisen, sondern gleichzeitig zur Prüfung der durchschnittlich erreichten *Präzision* bei der Probensynthese dienen. Die Ergebnisse der Messungen von sechs Proben, beginnend bei einer nominellen Zusammensetzung $\chi_{\text{Ir}} = 27\%$ (einphasiges Ir₇Zn₁₉) und bis 32% in Schritten von jeweils einem Prozent fortschreitend, sind in Abbildung 159 dargestellt. Die Entwicklung des Reflexmusters als Funktion des Ir-Stoffmengenanteils illustriert das, ein Koexistenzgebiet definierende, Prinzip der verschwindenden und auftauchenden Phasen.

Die relativ zueinander erfolgende Verschiebung der Reflexintensitäten der zweiphasigen Proben aus Abbildung 159 ist mittels Rietveld-Verfeinerungen quantitativ erfassbar. Messbedingungen

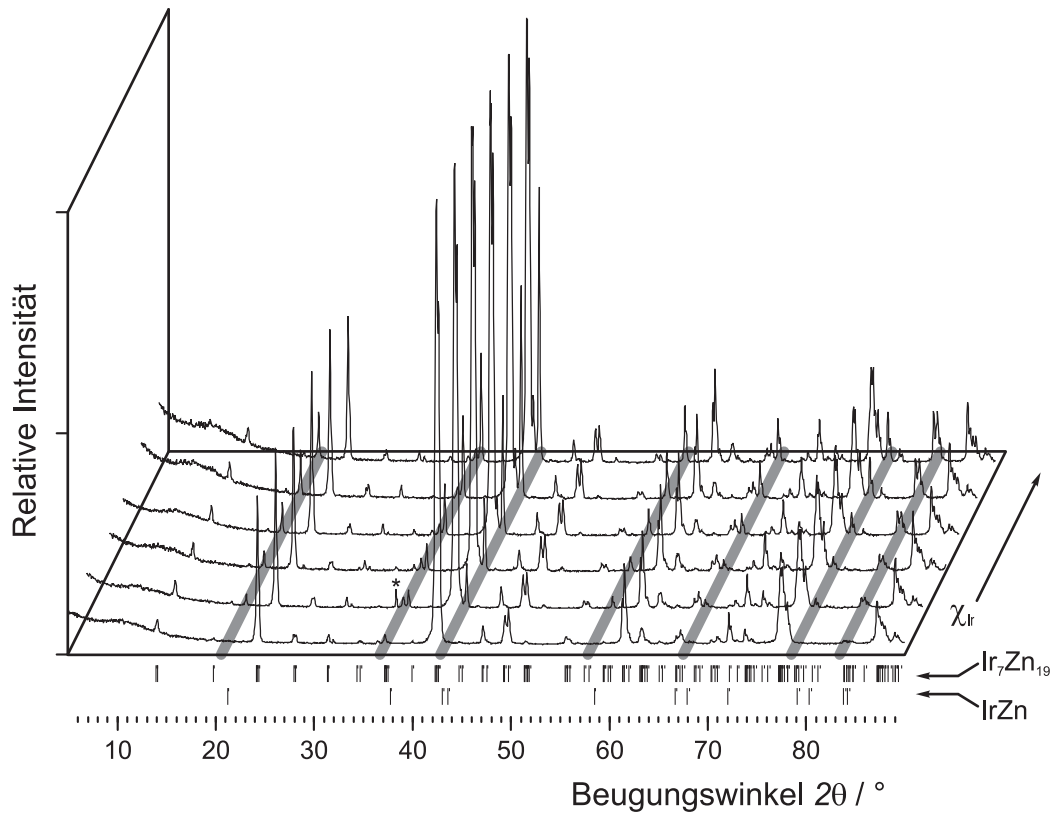


Abb. 159: Zur Koexistenz der Phasen Ir₇Zn₁₉ und IrZn unterhalb von $T = 1073\text{ °C}$. Die Diffraktogramme sind auf den Reflex größter Intensität (303 des Ir₇Zn₁₉) normiert, so daß sich die Annäherung an das Phasengebiet des reinen IrZn durch einen Anstieg der Intensität zugehöriger Reflexe zu erkennen gibt (z. T. durch graue Striche hervorgehoben). Ein in einigen Diffraktogrammen singulär auftretender Reflex bei $2\theta = 36,26^\circ$ stammt von geringen Mengen der Nebenphase ZnO ($10\bar{1}$, als * markiert). Die Bragg-Orte der Phasen sind jeweils durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

($5\text{--}90^\circ 2\theta$, $0,05^\circ$, 10 s) und Verfeinerungsstrategie (Untergrundkorrektur, Verfeinerung von Skalierungsfaktor, Ursprungsverschiebung, drei Untergrundparametern, Gitterparametern, vier Reflexprofilparametern inklusive W, V und einem Parameter zur Beschreibung der Profilsymmetrie; insgesamt 18 Parameter) wurden in allen Fällen gleich gehalten. Die auf diese Weise ermittelten Massenanteile der Phasen Ir₇Zn₁₉ und IrZn werden mit den für die jeweilige nominelle Zusammensetzung zu erwartenden und mittels Hebelgesetz (Abb. 160) berechenbaren Anteilen verglichen (Tabelle 87).

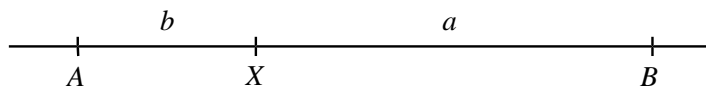


Abb. 160: Zur Berechnung der relativen Anteile koexistierender Phasen in einer Mischung nach dem Hebelgesetz. Seien A und B die Phasengrenzen der reinen Phasen und X eine innerhalb des Koexistenzgebietes liegende Probe. Der Anteil der Phase A (B) in der Mischung der nominellen Zusammensetzung X entspricht dem Verhältnis aus der Länge $\overline{XB} = a$ ($\overline{AX} = b$) und der Gesamtlänge $\overline{AB} = a + b$.

Die nach dem Hebelgesetz berechneten experimentellen Zusammensetzungen sind im Mittel um einen Stoffmengenanteil von $0,72\%$ zinkreicher als beabsichtigt. Somit ist die Annahme eines mittleren Fehlers in der Zusammensetzung von $\Delta\chi_{Ir} = \pm 1,0\%$ begründet, wenn auch das inhä-

Tab. 87: Vergleich der für nominelle Probenzusammensetzungen nach dem Hebelgesetz berechneten Massenanteile der koexistierenden Phasen Ir₇Zn₁₉ und IrZn mit den aus Rietveld-Verfeinerungen bestimmten (alle Angaben in %).

Probe WH....	χ_{Ir}	$\omega_{\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}}$		ω_{IrZn}		χ_{Ir}	$\Delta\chi_{\text{Ir}}$
	nom.	ber.	gef.	ber.	gef.	exp.	
sf33	28,0	94,0	95,6(6)	6,0	4,4(2)	27,7	-0,3
sf34	29,0	88,7	93,4(6)	11,3	6,6(2)	28,1	-0,9
sf35	30,0	83,4	87,7(6)	16,6	12,3(2)	29,2	-0,8
sf36	31,0	78,3	81,9(5)	21,7	18,1(2)	30,3	-0,7
sf37	32,0	73,3	78,0(5)	26,7	22,0(3)	31,1	-0,9

rente Risiko eines Zn-Verlustes Verschiebungen der Zusammensetzung zur *iridiumreicheren* Seite nahelegt.

17.1.3 Feinbereichsbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Absicherung der pulverdiffraktometrisch bestimmten Kristallstruktur einer- und der Phasenbeziehungen zu IrZn₂ und Ir(Zn) andererseits wurde eine abgeschreckte, röntgenographisch mehrphasige Probe elektronenmikroskopisch untersucht (zq18).

Die Probe enthielt Partikel mit zwei unterscheidbaren Mikrostrukturen, und zwar einerseits kompakte Einkristalle, andererseits aus einer Vielzahl zufällig orientierter, nanoskaliger Domänen zusammengesetzte Kristallite (Abb. 161). Den Einkristallen konnten die hexagonalen Strukturmodelle für IrZn oder IrZn₂ zugeordnet werden (vgl. 24).

Der in Abb. 161 Partikel ist durch das Vorliegen vieler, zufällig orientierter, kristalliner Domänen (erkennbar an den Netzebenenscharen) gekennzeichnet. Die mittlere Domänengröße beträgt nur einige wenige Nanometer. Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen und fouriertransformierte Hochauflösungsabbildungen an ähnlichen Partikeln zeigen keine Intensitäten, die den Netzebenenabständen $d_{001}(\text{IrZn})$ oder $d_{100}(\text{IrZn}_2)$ zugeordnet werden können, jedoch in konzentrischen Ringen solche, die mit einem kubisch flächenzentrierten Gitter in Einklang zu bringen sind. Die ermittelten d -Werte von 2,22 Å, 1,92 Å, 1,34 Å, 1,14 Å und 0,87 Å korrespondieren mit den Netzebenenabständen d_{111} , d_{200} , d_{202} , d_{113} und d_{313} , wenn man einen kubisch flächenzentrierten Ir(Zn)-Mischkristall mit $a = 3,83$ Å zugrundelegt. Anzumerken bleibt, daß die Zusammensetzung innerhalb der aggregierten Kristallite stark schwankt. Aufgrund der ungefähr gleichen Atomgrößen von Ir und Zn ist jedoch keine nennenswerte Auswirkung bezüglich der Gitterkonstanten der Randlösungsphase zu erwarten (und wurde bei der röntgenographischen Analyse von Pulverproben auch nicht beobachtet).

Versuche die peritektische Zersetzung des IrZn *in situ*, d. h. durch die Einwirkung des hochenergetischen Elektronenstrahls, auszulösen und somit die sich anschließenden strukturellen Transformationen direkt zu verfolgen, waren insofern erfolgreich, als sie ebenfalls zur kubisch flächenzentrierten Randlösungsphase Ir(Zn) führten. Hierzu wurde die Strahlstromstärke des Elektronenstrahls um das Vierzigfache der üblicherweise für Hochauflösungsaufnahmen verwendeten Dosis

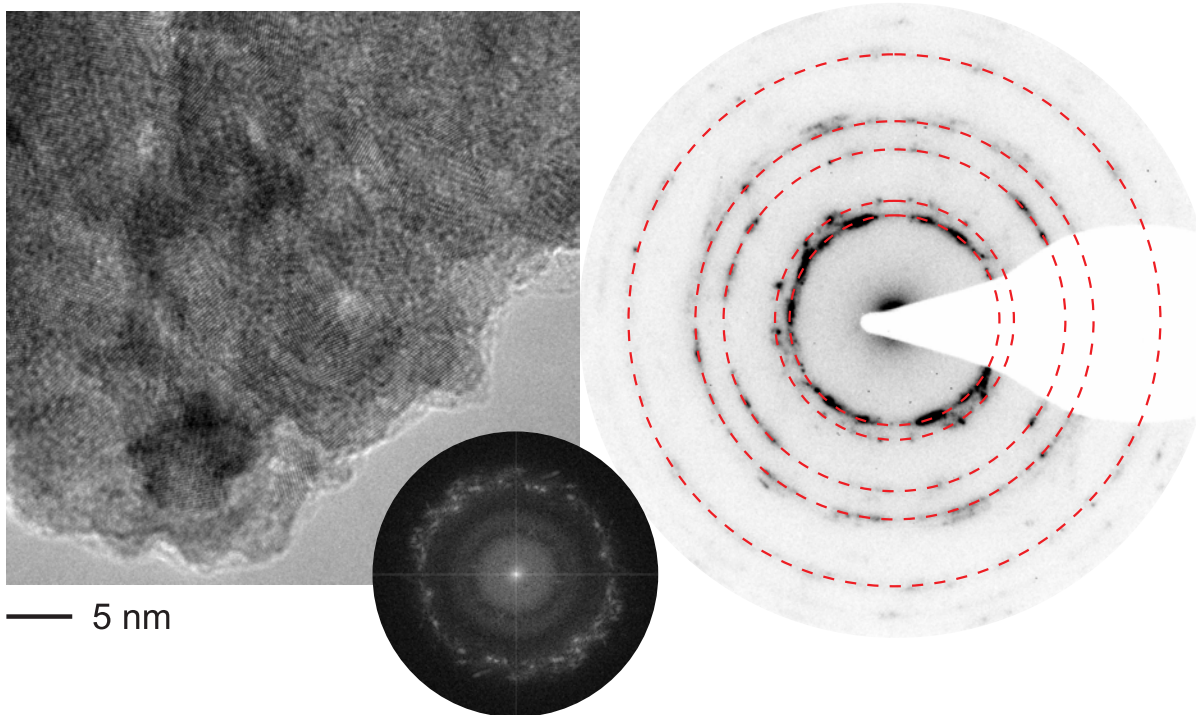


Abb. 161: Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Abbildung und Feinbereichselektronenbeugung eines Kristallits des Ir(Zn). Die HRTEM-Abbildung (links) zeigt viele nanoskalig miteinander verwachsene Kristalle des Ir(Zn), Die SAED-Abbildung das dazugehörige stark texturierte Pulverbeugungsmuster mit eingezeichneten Kreisen für die entsprechenden Netzebenenabstände d . Die quantitative Auswertung der beobachteten d -Werte stimmt mit der angenommenen kubisch flächenzentrierten Struktur des Ir(Zn)-Mischkristalls überein. Eine als kreisförmiges Inset gezeigte Fouriertransformation der Hochauflösungsaufnahme entspricht ebenfalls dem Ergebnis der Feinbereichselektronenbeugungsexperimente.

erhöht. Im Vergleich zu den *ex situ* präparierten Proben beobachtete man phänomenologisch entsprechende Kristallite einer kubisch flächenzentrierten Phase mit zufällig orientierten, nanoskalig geordnet koexistierenden Domänen. Erneut konnte die Anwesenheit der Phasen IrZn und IrZn₂ mittels SAED ausgeschlossen werden. Auf diese Weise, d. h. *in situ*, erzeugte Mischkristalle unterschieden sich lediglich in ihrem geringeren Zn-Gehalt von den *ex situ* hergestellten Proben. Andauernde Bestrahlung führte schließlich zu reinem, Zn-freiem Iridium (langfristig ist dies auch unter den üblichen Aufnahmebedingungen der Fall, jedoch erfolgt die Zersetzung der binären Phasen aufgrund zunehmenden Zn-Verlusts hier soweit verzögert, daß zuvor und davon kaum beeinflusst alle notwendigen Untersuchungen vorgenommen werden können).

Die an Kristalliten des IrZn bestimmten Netzebenenabstände d stimmen mit den aus dem Strukturmodell berechneten Abständen überein. Am gleichen Mikrokristall durchgeführte Verkipfungsexperimente stützen zudem die hexagonale Metrik dieser Phase (Abb. 162). Beginnend bei der Zonenachsenorientierung $[2\ 2\ 1]$ kippte man um $18,7^\circ$ (ber. $19,4^\circ$) um die $[\bar{1}\ 1\ 0]^*$ Richtung, um die Zonenachse $[1\ 1\ 1]$ einzustellen. Weitere Verkipnungen um $24,7^\circ$ (ber. $24,6^\circ$) und $14,4^\circ$ (ber. $15,2^\circ$) führten in die Zonenachsenorientierungen $[2\ 1\ 1]$ und $[3\ 1\ 1]$ (unter Aufrechterhaltung der $[0\ 1\ \bar{1}]^*$ -Achse). Die EDX-Analyse an Kristallen, die auf diese Weise, d. h. durch Feinbereichselektronenbeugung, als IrZn identifiziert wurden, ergab ein Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Ir}} : n_{\text{Zn}}$ nahe bei Eins ($46(2) : 54(2)$, bestimmt an acht Kristalliten).

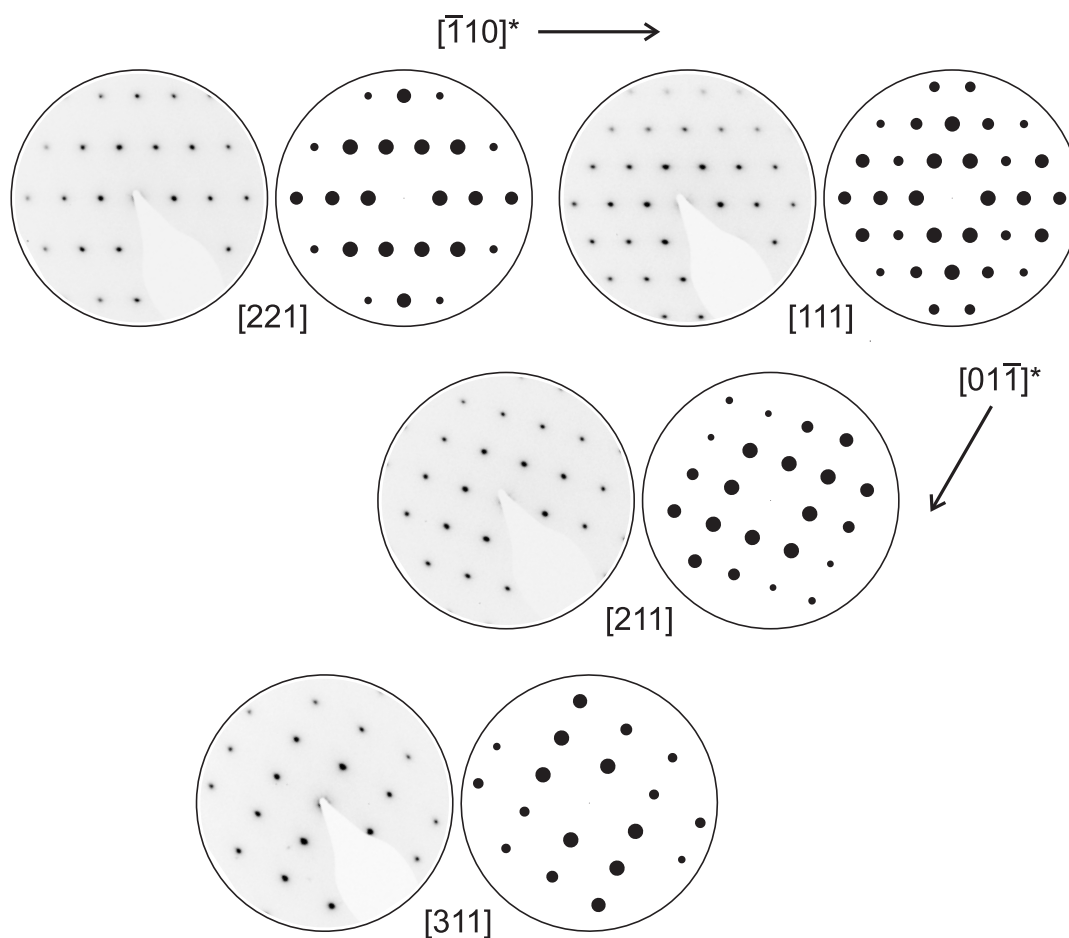


Abb. 162: Gegenüberstellung gemessener und simulierter Beugungsmuster eines am selben Mikrokrystall der Phase IrZn vorgenommenen Verkipfungsexperimentes. Der Simulation ist das pulverdiffraktometrisch bestimmte Strukturmodell des IrZn im LiRh-Typ zugrundegelegt.

17.1.4 Elektrische und magnetische Eigenschaften

Spezifischer Widerstand Die Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes als Funktion der Temperatur mittels einer Vierpunkt-Gleichstrom-Methode an einem Balkenpreßling ($0,6 \times 2 \times 12 \text{ mm}^3$; 6 mm Kontaktdistanz zur Messung des Spannungsabfalls über der Probe; kaltgepresst) des IrZn zeigt, daß IrZn ein mäßiger metallischer Leiter ist: $\rho(293 \text{ K}) = 0,54(1) \text{ m}\Omega \text{ cm}$ (Temperaturbereich: 15 bis 315 K; Gleichstrom: 100 mA; vgl. Abschnitt 7.8). Der spezifische elektrische Widerstand ist damit um etwa zwei Größenordnungen größer, als bei den reinen Elementen Ir ($\rho(293 \text{ K}) = 4,7 \mu\Omega \text{ cm}$) und Zn ($\rho(293 \text{ K}) = 5,8 \mu\Omega \text{ cm}$).^[492] Der spezifische Widerstand sinkt nahezu linear um etwa 15% des Wertes bei Raumtemperatur, wenn die Probe auf 12 K abgekühlt wird.

Magnetismus Temperaturabhängigen Messungen der Magnetisierung M zufolge, handelt es sich bei IrZn um eine, im wesentlichen temperaturunabhängig paramagnetische Substanz mit einer molaren Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}} = 5,68(1) \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, die in der Größenordnung der molaren Suszeptibilität reiner Metalle entspricht.^[492] Die Messungen wurden an drei verschiedenen Proben des IrZn (89,6; 277,5; 266,9 mg Probenmasse) in einem magnetischen Fluß von 1 T und in

einem Temperaturbereich zwischen 5 und 350 K aufgenommen. Die diamagnetischen Beiträge des Teflon-Probenhalters wurden auf Grundlage einer Leermessung korrigiert. Zur Einordnung bezüglich des allgemeinen Trends im magnetischen Verhalten vgl. auch Abschnitt 9.5.

17.1.5 Mechanische Eigenschaften

Durch eine Messung der druckabhängigen Änderung des Elementarzellvolumens für elf unterschiedliche hydrostatische Drucke ließ sich der isotherme Kompressionsmodul K des IrZn zu $K_0 = 214(4)$ GPa bestimmen (für eine graphische Darstellung der Meßdaten und die Rohdaten siehe [493]).⁸⁶ Der Kompressionsmodul K_0 ist eine freie Variable in der zur Anpassung an die Meßwerte verwendeten Zustandsgleichung nach Birch und Murnaghan.⁸⁷

Der Kompressionsmodul beschreibt die relative Volumenänderung eines Festkörpers bei isotrop einwirkendem, hydrostatischem äußeren Druck.

$$-\Delta p = K \frac{\Delta V}{V} \quad (17.1.1)$$

Die Größe des Kompressionsmoduls, oder reziprok dazu der Kompressibilität κ , ist als Grundzustandseigenschaft bei bekannter Kristallstruktur *ab initio* aus der zweiten partiellen Ableitung der Inneren Energie U nach dem Volumen berechenbar.

$$K = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T = \kappa^{-1} \quad (17.1.2)$$

Die isothermen Kompressionsmoduln K_0 einiger ausgesuchter Substanzen sind in Tabelle 88 aufgelistet. Demnach erreicht das Kompressionsmodul des IrZn einen Wert, der größenordnungsmäßig dem des Hartstoffes Siliziumcarbid (SiC, Karborund) entspricht. Dessen Wert erklärt sich durch die Dominanz kovalenter Wechselwirkungen in der zu Diamant isotypen Struktur des SiC, weshalb der Analogieschluß naheliegt, daß kovalente Anteile auch die Bindungsverhältnisse in IrZn maßgeblich bestimmen.

Im Einklang mit empirischen Befunden ist der Kompressionsmodul für ideale, isotrope Systeme direkt proportional zur Härte einer Substanz,^[497] sowie zur Bildungswärme ΔH_f binärer intermetallischer Phasen.^[495]

17.2 Kristallstruktur

Metrik und Symmetrie Unter den gewählten Versuchsbedingungen konnten bislang keine Einkristalle von hinreichender Qualität für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die verhältnismäßig geringe Anzahl an pulverdiffraktometrisch beobachteten Reflexen gestattet allerdings die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur anhand der Pulverdaten. Demnach kristallisiert IrZn in einer hexagonal primitiven, zwei Atome umfassenden Elementarzelle (*Pearson*-Symbol $hP2$) mit verfeinerten Gitterabmessungen von $a = 276,34(1)$ pm und $c = 421,86(2)$ pm

⁸⁶synonym: Bulkmodul B . K_0 bzw. B_0 bezeichnen den Kompressionsmodul bei einem Druck von 0 GPa.

⁸⁷Der Kompressionsmodul K_0 und dessen erste (K'_0), zweite (K''_0),... Ableitung nach dem Druck sind die anpassbaren Variablen der Birch-Murnaghan Zustandsgleichungen zweiter, dritter, vierter,... Ordnung.

Tab. 88: Experimentelle isotherme Kompressionsmodul K_0 für IrZn, die konstituierenden Elemente Ir und Zn, zinkreicher Hume-Rothery-Phasen vom Typ des α -, β - und γ -Messings (links) und einiger Hartstoffe (rechts).

Phase	K_0/GPa	Literatur	Phase	K_0/GPa	Literatur
IrZn	214(4)	[493]	C (Diamant)	443	[494]
			C_3N_4 (kubisch)	496	[494]
Ir	371; 306(23)	[495]; [496]	WC	421	[494]
Zn	69,4; 59	[495]; [62]	BN (kubisch)	400	[494]
			Si_3N_4	249	[494]
α - Cu_3Zn	140(4)	[60]	Al_2O_3	246	[494]
β - CuZn	139(5)	[60]	TiB_2	244	[494]
γ - Cu_5Zn_8	123(3); 121(2)	[62]; [60]	TiC	241	[494]
γ - Ag_5Zn_8	109(2)	[62]	SiC	226	[494]

($c/a = 1,527$, $c/a(\text{hcp}) = \sqrt{8/3} \approx 1,633$) und im azentrischen hexagonalen Raumgruppentyp $P\bar{6}m2$ (Nr. 187). Eine Abbildung der Struktur zeigt Abb. 163. Die kristallographischen Daten enthält Tab. 89. Eine Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung gibt Abb. 164. Die kristallographischen und technischen Details sind in Tab. 90 zusammengefasst.

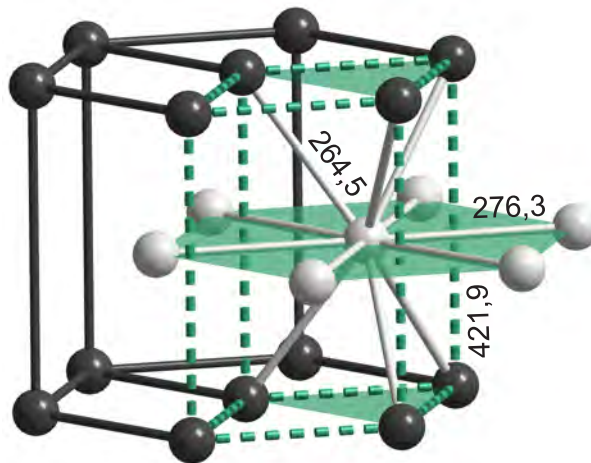


Abb. 163: Kristallstruktur des IrZn. Hexagonal dicht gepackte ebene Schichten aus Ir-Atomen (dunkelgrau) wechseln sich mit solchen aus Zn-Atomen (hellgrau) ab. Das Koordinationspolyeder der Ir- bzw. Zn-Atome ist ein Antikuboktaeder (Disheptaeder). Die hexagonale Elementarzelle ist grün gestrichelt hervorgehoben. Die interatomaren Abstände $d_{\text{Ir-Ir}}(\parallel \mathbf{c}) = d_{\text{Zn-Zn}}(\parallel \mathbf{c})$, $d_{\text{Ir-Ir}}(\perp \mathbf{c}) = d_{\text{Zn-Zn}}(\perp \mathbf{c})$ und $d_{\text{Ir-Zn}}$ sind in Pikometern angegeben. Die Ir- und Zn-Teilgitter sind zueinander äquivalent, ein Austausch der Atomsorte auf den Punktlagen $1a$ und $1d$ erzeugt dieselbe Struktur.

Tab. 89: Kristallstrukturdaten des IrZn.

Atom	Lage	x	y	z	SOF	$U_{\text{iso}}/\text{pm}^2$
Ir	$1a$	0	0	0	1	154(3)
Zn	$1d$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	192(8)

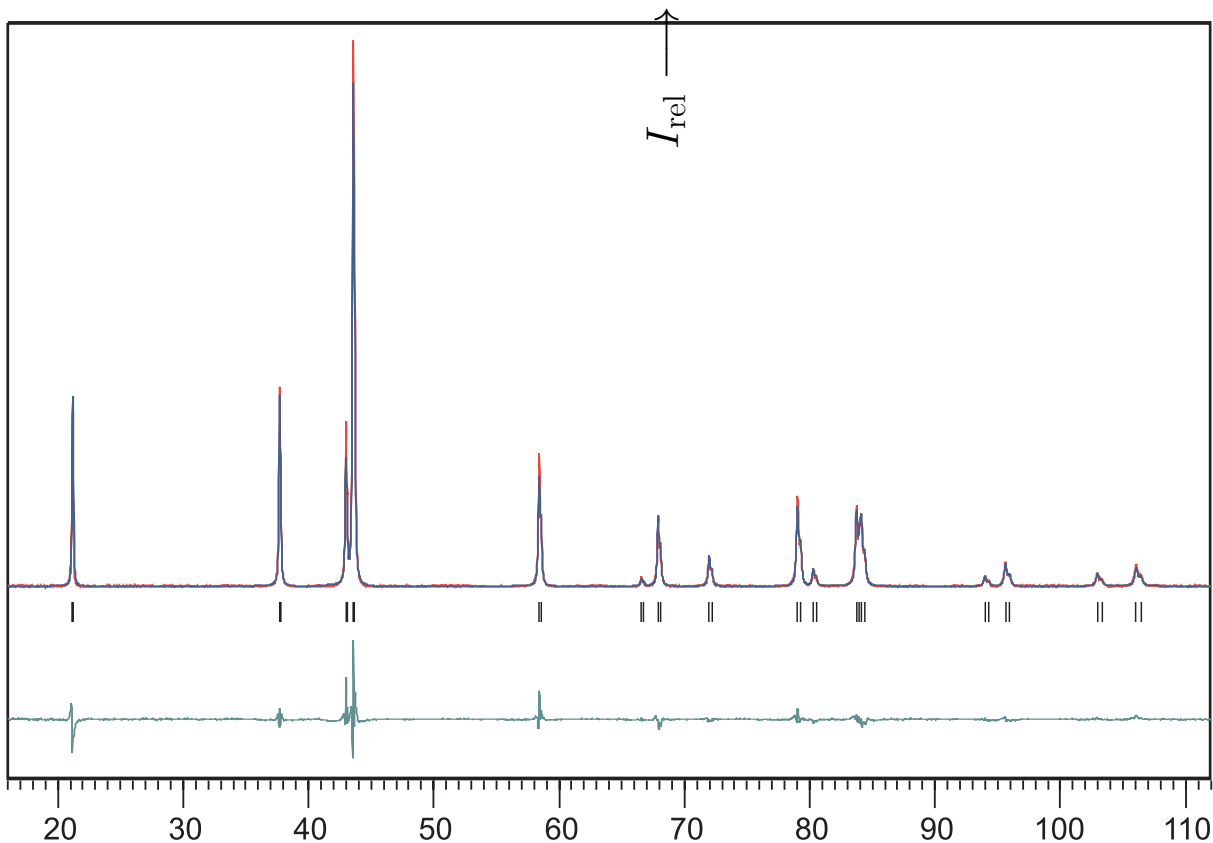


Abb. 164: *Rietveld*-Verfeinerung des IrZn im Beugungswinkelintervall $16 < 2\theta/^\circ < 112$ (irzn-1c). Abgebildet sind das gemessene (rot) und berechnete (blau) Diffraktogramm, die Differenzkurve (grün), sowie die Position der *Bragg*-Orte (vertikale Striche). Die abgebildete Probe ist geringfügig von einer bevorzugten Orientierung bezüglich der $00l$ -Richtung betroffen.

IrZn kristallisiert demnach isotyp zum LiRh.^[498] Im gleichen Strukturtyp kristallisieren auch LiPd,^[499] LiIr,^[500] sowie LiPt.^[501] Der LiRh-Typ ist topologisch zum bekannteren WC-Typ äquivalent, die signifikant verschiedenen hexagonalen Achsenverhältnisse $c/a(\text{LiRh}) \approx 1,5$ gegenüber $c/a(\text{WC}) \approx 1$ rechtfertigen allerdings eine Klassifikation als jeweils eigenständige Strukturtypen, insofern sich die Kristallgeometrie und somit auch die chemische Bindungssituation radikal unterscheiden. Dies ist eine ähnliche Situation, wie im Falle der Strukturtypen des AlB_2 und der ω -Phase (AlB_2 mit speziellem Achsenverhältnis). Auch hier rechtfertigen die verschiedenen hexagonalen Achsenverhältnisse, und damit die signifikant unterschiedlichen Koordinationsumgebungen der Atome in der Kristallstruktur, die Kategorisierung in unterschiedliche Strukturtypen.

Tab. 90: Kristallographische und technische Details der *Rietveld*-Verfeinerung des IrZn.

<i>Messbedingungen</i>		
Probe		irzn-1c
Diffraktometer; Generator Einstellungen	X'Pert MPD; 40 kV, 40 mA	
Divergenzblende/°		1,000
Empfangsblende/mm		0,100
Messbereich, Schrittweite (2θ)/°		16–112, 0,03
Messzeit pro Schritt/s		9
Messweise		kontinuierlich
Strahlung; Sekundärmonochromator		Cu-K α ; Graphit
<i>Globale Parameter</i>		
Anzahl Variable		16
Nullpunktverschiebung		0,1313(8)
Typ der Profildfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung		nach Korrektur verfeinert als Polynomfunktion sechsten Grades
<i>Strukturdaten</i>		
Raumgruppe (Nr.)		$P\bar{6}m2$ (187)
a /pm		276,341(5)
c /pm		421,856(9)
$V/10^6$ pm ³		27,899
Formeleinheit; Anzahl der Formeleinheiten Z		IrZn; 1
Molmasse/g mol ⁻¹		257,60
Röntgenographische Dichte ρ_X /g cm ⁻³		15,33
<i>Profilparameter</i>		
Untergrundparameter Nr. 1		90,7(2)
Untergrundparameter Nr. 2		1,1(2)
Untergrundparameter Nr. 3		-0,021(4)
Untergrundparameter Nr. 4		0,00011(2)
Signalbreitenkoeffizient U		0,041(4)
Signalbreitenkoeffizient V		0,009(4)
Signalbreitenkoeffizient W		0,0082(9)
Signalformparameter		0,76(1)
Asymmetrieparameter		0,110(9)
Richtung der bevorzugten Orientierung hkl		001
Parameter der bevorzugten Orientierung		0,962(2)
<i>Residualwerte</i>		
R_e /%		6,380
R_p /%		8,808
R_{wp} /%		11,560
R_B /%		4,825
GOF		3,283
d -Statistik		0,874

17.3 Kristallchemische Faktoren, welche die Bildung von Strukturen des CsCl- oder LiRh-Typs bestimmen

17.3.1 Strukturchemie der MZn Phasen

Strukturtypen binärer Phasen der Übergangsmetalle mit Zn Die Mehrzahl der binären, äquimolar zusammengesetzten Phasen der Übergangsmetalle mit Zn kristallisieren in der Struktur des CsCl-Typs (Hochtemperatur- und Hochdruckphasen berücksichtigend; siehe Tab. 92). Im weiteren (strukturgeometrischen) Sinne lassen sich auch der W-, der CuTi/CuAu-, sowie der Pa-Typ zu den CsCl-artigen Strukturtypen zählen: im W-Typ sind im Falle einer binären, äquimolaren Phase die Lagen statistisch homogen besetzt, ohne daß sich jedoch an den geometrischen Verhältnissen, im Vergleich zur Struktur der ausgeordneten Phase, qualitativ etwas änderte; der CuTi/CuAu- und der Pa-Typ lassen sich als tetragonale Verzerrungsvarianten des CsCl- und des W-Typs auffassen. Die valenzelektronenarmen Phasen der 3. und 4. Gruppe kristallisieren hierbei ausschließlich im CsCl-Typ, während die valenzelektronenreicheren Phasen ab der 9. Gruppe eine Tendenz zur Polymorphie aufweisen und vereinzelt zur Ausbildung übergangsmetallspezifischer, und zum Teil „idiosynkratischer“ Kristallstrukturen neigen. Als „idiosynkratische Strukturen“ bezeichnet *Pearson* solche Strukturen, die sich nicht in einfacher Weise klassifizieren lassen. Es handelt sich im engeren Sinne um Strukturen, die eine besondere Form struktureller Komplexität aufweisen, dergestalt, daß sie sich nicht auf einfache Weise in eine Beziehung zu fundamentalen Strukturtypen bringen lassen (im Sinne einer Verzerrungs-, Ausordnungs- oder Defektvariante). Konkret sind die Kristallstrukturen des CoZn, IrZn und AgZn als Ausnahmeerscheinungen zur Dominanz CsCl-artiger Strukturen zu nennen. Eine Übersicht der jeweils auftretenden Kristallstrukturen gibt Tab. 91 und einige kristallographische Eigenschaften der vorkommenden Strukturtypen sind in Tab. 92 aufgeführt.

Neben den vorgestellten Strukturtypen sei mit dem MnP-Typ noch ein weiterer Strukturtyp benannt, der eine kristallchemische Alternative zum WC-Typ darstellt und über den NiAs-Typ mit diesem in Verbindung steht (als Verzerrungsvariante).^[503,504] Mit der Phase ZrTe existiert ein Beispiel für eine dimorphe Phase, die temperaturabhängig in beiden Modifikationen kristallisiert: ZrTe (*WC*) bei Raumtemperatur, sowie ZrTe (*MnP*) oberhalb von 1438(5) K.^[505]

Schließlich sei daran erinnert, daß äquimolar zusammengesetzte Phasen auch in erheblich komplexeren Strukturen kristallisieren können, als es den in Tab. 92 benannten Strukturtypen entspricht. Ein Beispiel stellt das IrMg dar, das in einer orthorhombischen, mehr als 300 Atome umfassenden Elementarzelle kristallisiert (*oC304*), wiewohl es isovalenzelektronisch zu IrZn ist.^[188] Der beobachtete Unterschied ist deshalb, zumindest in nicht unerheblichen Maße, auf den Einfluß der relativen Atomgrößen zurückzuführen.

Vergleich der Kristallstrukturen des CoZn, RhZn und IrZn Außer dem im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal hergestellten IrZn sind entsprechende äquiatomar zusammengesetzte binäre Phasen der leichteren Homologen Co und Rh mit Zn ebenfalls bekannt.^[506,507] RhZn kristallisiert dabei wie die Mehrzahl der MZn Phasen im CsCl-Typ, aber CoZn folgt ebenfalls nicht dem Trend und kristallisiert in einem unter den MZn Phasen ebenso einmaligen Strukturtyp, dem des β -Mn.

Tab. 91: Vorkommen und Strukturtypen binärer, äquimolar zusammengesetzter Phasen der Metalle der Gruppen 3 bis 11 mit Zink. Ergänzend sind für alle Elemente außer La die berechneten Bildungsenergien (in eV/Atom)^[491, 502] der äquimolaren, *im CsCl-Typ kristallisierenden* Phase des Elements mit Zn angegeben. Symbolische Kennzeichnung der vorkommenden Strukturtypen als: ■ CsCl, □ W, ◇ CuTi, ◇ Pa, ∞ β-Mn, ⊙ CuAu, ⊗ AgZn, △ LiRh; Indices für Hochtemperatur- (ht) und Hochdruckmodifikationen (hp). Für mit „-“ gekennzeichnete Elemente ist keine *äquimolar* zusammengesetzte Phase bekannt, wohl aber andere binäre Phasen mit Zn. Für mit „×“ gekennzeichnete Elemente existieren keine binären Phasen gleich welcher Zusammensetzung mit Zn.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
■ ^{a)} -0,42	■ -0,18	- +0,24	- +0,47	■ +0,35	- +0,23	∞ -0,11	◇ _{ht} ■ _{ht} ◇ -0,33	□ _{ht} ■ -0,15
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
■ -0,39	■ -0,21	- +0,23	- +0,40	- +0,24	- +0,04	■ -0,48	■ _{ht} ◇ -0,63	□ _{ht} ■ _{hp} ⊗ -0,11
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
■ n. ber.	- -0,13	- ^{c)} +0,81	× ^{d)} +0,63	× +0,47	- +0,33	△ -0,25	⊙ -0,64	■ -0,32

a Symbolik der Strukturtypen: ■ CsCl, □ W, ◇ CuTi, ◇ Pa, ∞ β-Mn, ⊙ CuAu, ⊗ AgZn, △ LiRh.

b Indices für Hochtemperatur- (ht) und Hochdruckmodifikationen (hp).

c keine *äquimolar* zusammengesetzte Phase bekannt, wohl aber andere binäre Phasen mit Zn.

d keine binäre Phase gleich welcher Zusammensetzung mit Zn bekannt.

Tab. 92: Strukturtypen binärer, äquimolar zusammengesetzter Phasen der Übergangsmetalle mit Zn. Der LiRh-Typ des IrZn ist jeweils von den CsCl-artigen und den strukturell eigenständigen (idiosynkratischen) Strukturtypen abgetrennt; die strukturelle Komplexität nimmt von oben nach unten zu. Die *Wyckoff*-Sequenz ist eine aus der Raumgruppennummer und den *Wyckoff*-Buchstaben zusammengesetzte Notation, die sich in Ergänzung zum *Pearson*-Symbol als Klassifikationsmerkmal für Kristallstrukturen eignet. Die relative Häufigkeit besetzter *Wyckoff*-Lagen wird, wenn nötig, als Exponent des jeweiligen Buchstabens notiert.

Strukturtyp	<i>Pearson</i> -Symbol	Raumgruppen-typ	<i>Wyckoff</i> -Sequenz	Kommentar
<i>CsCl</i>	<i>cP</i> 2	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	221, <i>ba</i>	
<i>W</i>	<i>cI</i> 2	<i>Im</i> $\bar{3}m$	229, <i>a</i>	binär = statistisch besetzter CsCl-Typ
<i>CuAu</i> / <i>CuTi</i>	<i>tP</i> 2	<i>P4/mmm</i>	123, <i>da</i>	bcc Ausordnungsvariante („tetragonaler CsCl-Typ“)
<i>Pa</i>	<i>tI</i> 2	<i>I4/mmm</i>	139, <i>a</i>	binär = statistisch besetzter „tetragonaler CsCl-Typ“
<i>LiRh</i>	<i>hP</i> 2	<i>P</i> $\bar{6}m2$	187, <i>da</i>	hcp Ausordnungsvariante
<i>AgZn</i>	<i>hP</i> 9	<i>P</i> $\bar{3}$	147, <i>gda</i>	idiosynkratische Typen
<i>β-Mn</i>	<i>cP</i> 20	<i>P</i> 4_132	213, <i>dc</i>	

Die Struktur des CoZn ist hierbei in mehrfacher Hinsicht interessant: der β-Mn Strukturtyp zeichnet sich dadurch aus, daß er bei hoher Symmetrie ein erstaunliches Maß an struktureller Komplexität aufweist: Die kubische Elementarzelle umfaßt 20 Atome (*Pearson*-Symbol *cP* 20) und die Struktur kristallisiert in der chiralen Raumgruppe *P* 4_132 (Nr. 213) (bzw. der enantiomor-

phen Raumgruppe $P 4_332$ (Nr. 212); vgl. Abschnitt 19.2.1). Von allen Strukturbeschreibungen erscheint die der primitiv kubischen Stabpackung von Helizes aus flächenverknüpften Tetraedern^[392] als die eleganteste (vgl. Abschnitt 19.3.1), darüber hinaus existieren subtile, z. T. erst in jüngster Zeit aufgeklärte strukturelle Beziehungen zu oktagonalen Quasikristallen.^[422, 508] Im CoZn ist zumindest eine der zwei kristallographisch unabhängigen Lagen

$$8c(xxx), x \approx \frac{1}{16} \text{ und } 12d\left(\frac{1}{8}, y, y + \frac{1}{4}\right), y \approx \frac{1}{5} \quad (17.3.1)$$

notwendigerweise statistisch durch Co und Zn besetzt (Verhältnis der Multiplizitäten wie 2 : 3 statt 1 : 1). Allerdings sind auch binäre Phasen mit der Zusammensetzung A_2B_3 bekannt, entsprechend einer vollständigen Ausordnung der Komponenten auf kristallographische Lagen, sowie aufgefüllte Varianten des Strukturtyps, die z. T. mit CoZn die ferromagnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur gemein haben^[506] (siehe hierfür [509] bzw. [510] für die Eigenschaften des β -Mn). An CoZn vorgenommene Hochdruckexperimente⁸⁸ zeigen bei 850 ± 150 °C, einer Haltezeit von 1 h und Drucken von bis zu 12 GPa keine Umwandlung in eine metastabile Hochdruckphase (Ulrich Schwarz, persönliche Mitteilung). Dies belegt eindrucksvoll, daß CoZn im β -Mn Typ keine strukturelle „Notlösung“ darstellt, die sich bei hinreichenden Temperatur- und Druckverhältnissen in eine Struktur vom CsCl-Typ umwandelt, wie dies bei anderen MZn Phasen beobachtet werden kann, sondern eine energetisch deutlich begünstigte Kristallstruktur.

Wie an späterer Stelle diskutiert wird, besitzt offenbar die Kohäsivenergie des Edelmetalls einen entscheidenden Einfluß auf die bei MZn Phasen zu beobachtenden Strukturen. Ein solcher elementspezifischer Einfluß widerspricht aber gerade dem *Hume-Rothery* Konzept, nachdem der strukturbestimmende Faktor in der Valenzelektronenkonzentration zu suchen ist. Die Phasen CoZn, RhZn und IrZn sind jedoch ein eindrucksvoller Beleg dafür, daß dem nicht so ist und elementspezifische Einflüsse, zumindest in diesem Fall, nicht vernachlässigt werden können.

Strukturbereichskartierung des IrZn Der Vergleich mit den strukturbekannteren MnZn Phasen kann semi-quantitativ fortgesetzt werden, in dem nach einer möglichen Einordnung des IrZn in ein Strukturfelddiagramm binärer äquiatomar zusammengesetzter Phasen gefragt wird. Eine umfassende Analyse stammt von *Zunger* auf Basis von Pseudopotentialradien.^[511] Diese Größen haben sich neben anderen als besonders geeignete Strukturprediktoren erwiesen (vgl. Abschnitt 1.2). Der Ansatz von *Zunger* besteht darin, die Größen

$$R_{\sigma}^{AB} = |(r_p^A + r_s^A) - (r_p^B + r_s^B)| \quad (17.3.2)$$

$$R_{\pi}^{AB} = |r_p^A - r_s^A| + |r_p^B - r_s^B| \quad (17.3.3)$$

gegeneinander aufzutragen. Für den Fall des IrZn gilt:

	r_s	r_p
Ir	1,16	1,468
Zn	0,82	1,06

Damit berechnet sich $R_{\sigma}^{\text{IrZn}} = 0,748$ und $R_{\pi}^{\text{IrZn}} = 0,548$. Ein Vergleich mit dem Strukturfelddiagramm zeigt (Abb. 20 in [511]), daß IrZn damit in einem Bereich zu finden ist, der wesentlich von

⁸⁸in Kooperation mit Ulrich Schwarz, MPI für chemische Physik fester Stoffe, Dresden

zwei Strukturtypen dominiert wird: dem CsCl- und dem CuAu-Typ. In der direkten Umgebung des ermittelten Koordinatenpaares herrscht hierbei der CsCl-Typ vor. Insofern handelt es sich bei der Struktur des IrZn um die Ausnahme von der Regel, denn das von *Zunger* definierte Strukturfelddiagramm separiert ansonsten einen Großteil der binären äquiatomär zusammengesetzten Phasen in einheitliche Strukturbereiche.

17.3.2 Der LiRh-Typ als Alternative zum CsCl-Typ

Koexistenz des LiRh- und CsCl-Typs Im Hinblick auf die kristallchemischen Faktoren stellt sich zunächst die Frage, ob sich die Realisierung des LiRh- und CsCl-Strukturtyps für ein gegebenes System immer gegenseitig ausschließt. Für das System Ir–Zn scheint dies der Fall zu sein, insofern vereinzelte schwache Hinweise auf die mögliche Existenz eines im CsCl-Typ kristallisierenden IrZn-Polymorphs letztendlich nicht bestätigt werden konnten. Auf der Grundlage einzelner, aber nicht reproduzierbarer Experimente kann dies vielleicht noch am ehesten für eine ternäre Substitutionsvariante Ir(Mg,Zn) erwartet werden. Im allgemeinen Fall scheint eine Koexistenz des LiRh- und CsCl-Typs innerhalb eines System aber, wenn auch nicht häufig, so doch eine Möglichkeit. Experimentelle Belege hierfür finden sich im binären System Li–Pd,^[499] sowie im ternären System Zr–Li–Pb, speziell für die Phasen $\text{ZrLi}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}$ (*LiRh*) und $\text{ZrLi}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}$ (*CsCl*).^[512] Während die Autoren von [499] auf widersprüchliche Ergebnisse hinsichtlich früher erfolgter Untersuchungen hinweisen, und die Stabilisierung von einer der beiden Strukturen auf die mögliche Anwesenheit einer verunreinigenden dritten Komponente zurückführen, geben jene von [512] klare pulverdiffraktometrische Belege für die Koexistenz beider Strukturen, zumindest in einem ternären System. An dieser Stelle scheint es hilfreich, die früheren Ergebnisse einer kritischen Begutachtung und experimentellen Neubewertung zu unterziehen.

Kristallgeometrie des CsCl- und LiRh-Typs Nachdem die Möglichkeit einer Koexistenz beider Strukturtypen diskutiert wurde, soll nun die Frage beantwortet werden, ob es geometrische Gründe für eine Bevorzugung eines der beiden Strukturtypen gibt.

Zunächst einmal zeichnet sich der LiRh-Typ, in einem Modell harter Kugeln, durch eine höhere Packungsdichte als der CsCl-Typ aus. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der CsCl-Typ eine kolorierte Variante der kubisch innenzentrierten Kugelpackung mit einer Packungsdichte von $\rho(\text{bcc}) = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi \approx 68\%$ darstellt, während sich der LiRh-Typ als eine kolorierte Variante der hexagonal dichtesten Kugelpackung mit einer Packungsdichte von $\rho(\text{hcp}) = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\%$ ergibt. Dies trifft auch dann noch zu, wenn das hexagonale Achsenverhältnis dem real vorgefundenen *c/a*-Verhältnis des IrZn, $c/a \approx 1,527$, entspricht (heteronukleare Kontakte minimal), auch wenn der Unterschied dann nur noch 1,5 Prozentpunkte zum Vorteil des LiRh-Typs beträgt.

Will man stattdessen weniger die Abhängigkeit von geometrischen als von chemischen Faktoren ins Felde führen, empfiehlt sich eine Normierung der Strukturen auf gleiche Dichte. Dann lassen sich die unterschiedlichen geometrischen Koordinationen auch quantitativ über den Betrag der interatomaren Abstände vergleichen. Tab. 93 zeigt eine Gegenüberstellung der interatomaren Abstände und der geometrischen Koordinationen bis zur dritten Koordinationssphäre.

Zunächst fällt auf, daß die heteronuklearen Kontakte der ersten Koordinationssphäre im Falle des LiRh-Typ geschwächt sind (etwa 2 pm weiter entfernt und in der Anzahl von 8 auf 6 reduziert). Dahingegen werden die homonuklearen Wechselwirkungen erheblich verstärkt. Die Zahl

Tab. 93: Vergleich der interatomaren Abstände d des IrZn in der realisierten Struktur vom LiRh-Typ mit denen einer hypothetischen Struktur gleicher Dichte vom CsCl-Typ bis zur dritten Koordinationssphäre. Neben den Abständen sind deren Multiplizität m und die Art der interatomaren Wechselwirkung (homo- oder heteronuklear) angegeben; außerdem ist die geometrische Anordnung der Atome einer Koordinationssphäre (Motiv) durch ein Kürzel angezeigt: kubisch (cb), oktaedrisch (oh), kuboktaedrisch (co), trigonal prismatisch (tpr) und hexagonal planar (hex). Man beachte, daß der kubische Gitterparameter der so erzeugten Struktur vom CsCl-Typ mit $a = 303,3$ pm sehr gut zu dem Erwartungswert passt, der sich aus dem experimentellen Gitterparameter des RhZn (*CsCl*) von $a = 300,9$ pm abschätzen läßt, wenn man den etwas größeren Atomradius des Ir zugrundelegt ($r_{\text{Ir}} = 135,7$ pm gegenüber $r_{\text{Rh}} = 134,5$ pm).

Struktur- typ	1. Koordinationssphäre			2. Koordinationssphäre			3. Koordinationssphäre		
	Typ	m (Motiv)	d/pm	Typ	m (Motiv)	d/pm	Typ	m (Motiv)	d/pm
<i>CsCl</i>	het	$8 \times$ (cb)	262,7	hom	$6 \times$ (oh)	303,3	hom	$12 \times$ (co)	428,9
<i>LiRh</i>	het	$6 \times$ (tpr)	264,5	hom	$6 \times$ (hex)	276,3	het	$6 \times$ (tpr)	382,5

der Kontakte bleibt hierbei zwar gleich ($6 \times$), dafür reduziert sich jedoch der Abstand um 27 pm. Die nächsten homonuklearen Kontakte im CsCl-Typ sind schließlich zu weit entfernt, um dies im Mittel ausgleichen zu können. Naturgemäß kann eine solche Diskussion nur einen qualitativen Eindruck vermitteln (mit allen bekannten Schwächen, die das *bond length–bond strength* Konzept miteinschließt), allerdings wird das genannte geometrische Argument dadurch unterstützt, daß die Kohäsivenergie des Ir (669(8) kJ/mol) im Vergleich zu der des Rh (556(11) kJ/mol) deutlich größer ist, Ir also ein wesentlich größeres Bestreben zur Optimierung homonuklearer Wechselwirkungen besitzt. Die Struktur des IrZn folgt hierbei auch einem allgemeinen Trend: in reinem Ir existiert trivialerweise ein dreidimensionales Netzwerk aus Ir-Atomen, in hexagonalem IrZn (mit $c/a \approx \sqrt{8/3}$) beobachtet man ein zweidimensionales Netzwerk, in IrZn₂ und verwandten ω -artigen Phasen (mit inversem $c/a \approx \sqrt{3/8}$) ein eindimensionales Netzwerk (immer bemessen an den kürzesten $d_{\text{Ir-Ir}}$ Abständen), und spätestens in der Struktur der γ -Phase sind die Ir-Atome vollständig durch Zn-Atome voneinander separiert, d. h. null-dimensionale Entitäten. In ähnlicher Weise wie die Dimensionalität der Ir-Teilstruktur scheinen sich auch andere Charakteristika der intermetallischen Phasen, allen voran die magnetischen Eigenschaften, zu ändern.

Eine theoretisch fundiertere Diskussion desselben Problems findet sich in einem späteren Abschnitt (17.4), in dem eine quantenmechanische Analyse gegeben wird, beruhend auf den Ergebnissen der Diplomarbeit von *Wagner*.^[493]

17.3.3 Der LiRh-Typ als Variante des WC-Typs

Der LiRh-Typ als WC-Typ mit speziellem Achsenverhältnis IrZn kristallisiert im LiRh-Strukturtyp, von dem außerdem die Vertreter LiM mit $M = \text{Ir, Pd und Pt}$ in der Literatur beschrieben sind. Topologisch ist dieser eher selten auftretende Strukturtyp zu dem ungleich häufiger vorkommenden WC-Typ äquivalent. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Strukturtypen ergibt sich aus einem signifikant anderen hexagonalen Achsenverhältnis: $c/a(\text{LiRh}) \approx 1,5$ gegenüber $c/a(\text{WC}) \approx 1$. Ähnlich wie im Falle der Strukturtypen des AlB₂ und dem der hexagonalen ω -Phase ergibt sich daraus eine unterschiedliche Situation hinsichtlich der geometrischen Anordnung der Atome und ein demzufolge vollkommen anderes Bild der chemischen Bindung.

Valenzelektronenkontrollierte Bildung des LiRh- und WC-Typs Dennoch ist es aufschlußreich auch WC-artige Phasen in die Betrachtung miteinzubeziehen, da sowohl Phasen des LiRh-, wie solche des WC-Typs durch dieselbe Anzahl von 10 oder 11 Valenzelektronen stabilisiert werden. Eine Übersicht über binäre Phasen, die im WC- oder LiRh-Typ kristallisieren gibt Tab. 94. Es handelt sich dabei um eine vollständige Auflistung aller ausgeordneten Phasen, zu denen Einträge in [225] vorliegen.

Tab. 94: Übersicht über die im WC- und LiRh-Typ kristallisierenden, binären Phasen der Übergangsmetalle; aufgeschlüsselt nach ihrer Valenzelektronenzahl. Die Stabilisierung beider Strukturtypen erfolgt bei einer Zahl von zehn oder elf Valenzelektronen – mit Ausnahme des Iridiumborids, das aufgrund einer geringen Unterbesetzung der B-Lage besser als IrB_{0,9} zu formulieren ist (mit dann 11,7 Valenzelektronen) und auch insofern eine Sonderstellung einnimmt, als es das einzige, im WC-Typ kristallisierende Übergangsmetallborid darstellt.

$\approx 1,0$ (WC)								c/a	$\approx 1,5$ (LiRh)	
10				11				Valenz- elektronen	10	11
4+6		5+5	6+4	5+6	6+5	8+4	9+3		1+9	1+10
TiO	TiS									
ZrS	ZrSe	ZrTe	NbN	MoC	NbS	MoP	RuC	Phase	LiRh	LiPd
	HfSe		TaN	WC	TaS	WN	OsC	IrB	LiIr	LiPt

Die Auflistung erfolgt nicht nur getrennt nach dem unterschiedlichen c/a -Verhältnis, dessen kristallchemische Bedeutung im vorherigen Abschnitt diskutiert wurde, sondern zusätzlich nach den Valenzelektronenzahlen der konstituierenden Elemente.

	10	11	12
WC	10	4	3
LiRh	2	2	0

Es zeigt sich, daß Strukturen des WC- oder LiRh-Typs für binäre Phasen im wesentlichen für eine Valenzelektronenzahl von 10 oder 11 realisiert werden. Dies gilt in ähnlicher Weise für die berichteten, aber nicht in Tab. 94 aufgenommenen, ternären Phasen, darunter z. B. (Ti_{0,28}W_{0,72})P (10,4 Valenzelektronen), (V_{0,1}Mo_{0,9})P (10,9 VE) oder Mo(C_{0,5}N_{0,5}) (10,5 VE).^[225] In diesem Fall liegen die Valenzelektronenzahlen, aufgrund der statistischen Besetzung der Punktlagen, zwischen den Werten 10 und 11. Die beobachtete „Invarianz“ der Valenzelektronenzahl führt dazu, daß sich die valenzelektronenarmen(reichen) Elemente der Nebengruppen mit den valenzelektronenreichen(armen) Hauptgruppenelementen zu äquimolaren Phasen vom WC- oder LiRh-Typ verbinden, und besitzt insofern durchaus prediktiven Charakter.

17.3.4 Der LiRh-Typ in Beziehung zur ω -Phase

Die formale Beschreibung des IrZn als Defektvariante des IrZn₂, gemäß der Schreibweise als (Ir)(Zn□) stößt dann an ihre Grenzen, wenn man neben der Symmetrie und der Punktlagenbesetzung auch die Metrik der jeweiligen Gitter berücksichtigt, die sich gravierend unterscheidet. Kurioserweise ist das ideale hexagonale Achsenverhältnis der ω -Phase mit $c/a(\omega) = \sqrt{3/8} \approx 0,612$

gerade reziprok zu dem idealen hexagonalen Achsenverhältnis einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von $c/a(hcp) = \sqrt{8/3} \approx 1,633$.⁸⁹ Andererseits fällt auf, daß in den binären Systemen der valenzelektronenreicheren Elemente Pd und Pt mit Li als zweiter Komponente nicht nur jeweils eine Phase von der Struktur des LiRh-Typs existiert, sondern mit Li₂Pd und Li₂Pt auch jeweils eine Phase gebildet wird, deren Kristallstruktur jener der hexagonalen ω -Phase entspricht (siehe Tab. 95).^[499, 501]

Tab. 95: Zur Metrik der LiM- und Li₂M-Phasen (M = Rh, Ir, Pd und Pt) im Vergleich mit jener des IrZn und IrZn₂.

Phase	a/pm	c/pm	c/a	Lit.
LiRh	264,9(3)	435,9(2)	1,646	[498]
LiIr	{ 264,90 265,05	{ 439,68 439,89	{ 1,660 1,660	{ [500]
LiPd	{ 274,06 276,73	{ 428,0 413,06	{ 1,562 1,493	{ [499]
LiPt	272,8	422,6	1,549	[501]
IrZn	276,34(1)	421,86(2)	1,527	diese
IrZn ₂	416,68(4)	270,78(4)	0,650	Arbeit
Li ₂ Pd	422,67	273,19	0,646	[499]
Li ₂ Pt	418,6	266,1	0,636	[501]

17.4 Quantenchemische Rechnungen zur Elektronenstruktur

Die Einfachheit der Kristallstrukturen des RhZn und IrZn begünstigen vergleichende quantenchemische Studien zu den Elektronenstrukturen beider Phasen und dem elementspezifischen Einfluß der Edelmetallkomponente als strukturbestimmendem Merkmal.

Diese Fragestellung wurde durch Kati Wagner im Rahmen ihrer Diplomarbeit bearbeitet.^[493] Die darin vorgenommenen quantenchemischen Rechnungen basieren auf der Dichtefunktionaltheorie, die ein Verfahren zur Bestimmung des elektronischen Grundzustandes eines Vielelektronensystems ausgehend von der ortsabhängigen Elektronendichte darstellt.^[513] Da das theoretisch denkbare *universelle* Funktional nicht bekannt ist, sind unterschiedliche Näherungen (*local density approximation*, LDA; *generalized gradient approximation*, GGA und Hybrid-Methoden) zur korrekten Behandlung des Vielelektronensystems durch ein Austausch-Korrelationspotential entwickelt worden. Darüber hinaus existieren, abhängig von der speziellen Art des Problems und der Größe des zu berechnenden Systems, unterschiedliche theoretische Ansätze zur rechnerischen Behandlung von Rumpf- und Valenzelektronen und also unterschiedliche algorithmische Implementierungen in Software. Um ansatzbedingte Artefakte identifizieren und ausschließen zu können,

⁸⁹Die Nähe zum goldenen Schnitt $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 1,618$ bewirkt außerdem, daß $c/a(hcp) \approx c/a(\omega) + 1$ gilt. Es wäre sicher interessant zu wissen, ob sich in der Nähe zur Maßzahl des goldenen Schnittes eine tiefere Beziehung zu dekadonalen bzw. ikosaedrischen Quasikristallen verbirgt? Die Beziehungen des IrZn₃ zu hyperkubischen Gittern (Abschnitt 19.5.2) bzw. der in der Struktur des Ir_{7+7 δ} Zn_{97-11 δ} und in den pseudodekagonal drehsymmetrischen Beugungsbildern des IrZn₁₃ jeweils zum Ausdruck kommende Approximantencharakter (Abschnitt 13 und 14.4) könnten sich als erste Indizien hierfür erweisen.

wurden daher die Funktionale PW92 (LDA) und PBE96 (GGA) jeweils mit den Programmen Wien2k und FPLO verwendet.

Zwei wesentliche Ergebnisse der vergleichenden quantenchemischen Untersuchungen an RhZn und IrZn sollen kurz vorgestellt werden:

- (i) Unabhängig von der Wahl des Funktionals und der Software gibt die Berechnung der relativen Gesamtenergien in Abhängigkeit vom Zellvolumen die experimentell gefundenen Verhältnisse wieder: Demnach ist die Gesamtenergie des RhZn in der realisierten Struktur des CsCl-Typs unabhängig von der speziellen Wahl des Zellvolumens immer niedriger als in einer hypothetischen Anordnung vom LiRh-Typ. Für IrZn stellt sich die Situation entsprechend umgekehrt dar und hypothetisches IrZn (*CsCl*) stellt eine Anordnung dar, deren Gesamtenergie immer oberhalb der der realisierten Struktur des IrZn (*LiRh*) liegt.
- (ii) Für IrZn im LiRh-Typ wird ein druckinduzierter Phasenübergang in die Struktur des CsCl-Typs vorhergesagt, wobei sich der Umwandlungsdruck zu ≈ 13 GPa (FPLO, PW92) bzw. ≈ 24 GPa (FPLO, PBE96) berechnet.

Darüber hinaus gibt [493] eine Analyse der Elektronendichte nach der Methode von *Bader* und eine Analyse der chemischen Bindung auf Basis des sogenannten Elektronenlokalisierbarkeitsindikator (ELI).^[514] Erste Resultate zur Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) und des ELI sind in Abb. 165 gegenübergestellt. Eine allgemeinverständliche Einführung in die Theorie der Elektronenlokalisierungsfunktion gibt [33] (s. 133/134), Details zur Theorie und Anwendung von ELF und ELI auf die Phasen RhZn und IrZn in ihren jeweils realisierten und hypothetischen Kristallstrukturen, sowie technische Details der Rechnungen, erläutert [493].

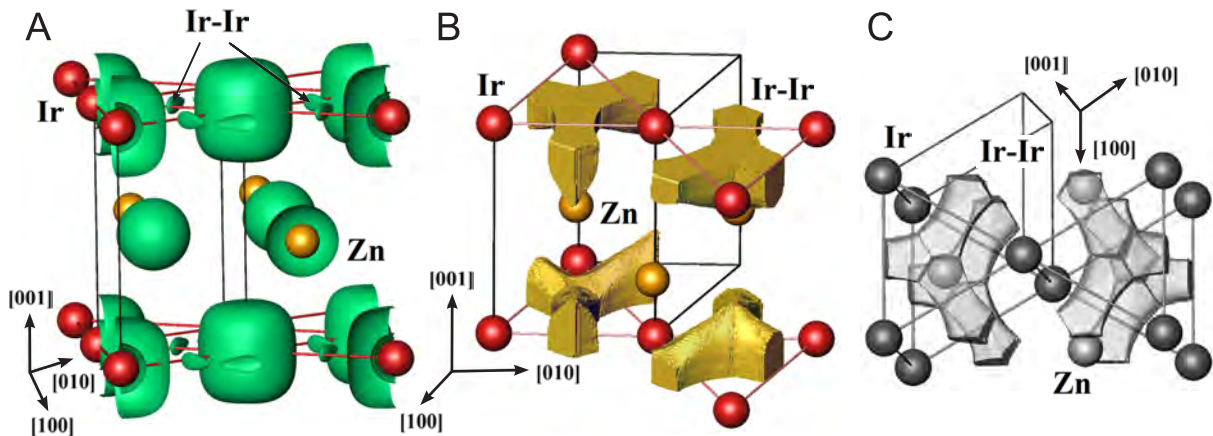


Abb. 165: Zur Analyse von Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) und Elektronenlokalisierbarkeitsindikator (ELI) des IrZn. A Isofläche der ELF (grün, $\eta = 0,365$), welche lokale Maxima aufweist, die sich vom Mittelpunkt eines gleichseitigen Dreiecks aus Ir-Atomen ausgehend zu den Mittelpunkten seiner Seiten erstrecken. Die Mittelpunkte der Seiten markieren hierbei die Hälfte der Strecke zwischen zwei Ir-Atomen in der *ab*-Ebene. B Disynaptische Basins des Ir–Ir Bindungsattraktors (gelb) gemäß der ELI-Analyse, welche die Zwei-Zentren-Wechselwirkung zwischen den Ir-Atomen belegen. C Ir–Ir Bindungsattraktor mit transparent gezeichneten Basins und relativ zu B aus einem anderen Blickwinkel betrachtet.

Hieraus geht hervor, daß die Bindungssituation im IrZn von homonuklearen Wechselwirkungen zwischen den Ir-Atomen innerhalb der *ab*-Ebene dominiert wird. Die topologische Analyse der ELF zeigt eine annähernd kugelförmige Verteilung der Funktion bis zur vorletzten Schale der Ir-

und Zn-Atome, d. h. die Rumpfelektronen betreffend. Im Bereich der Valenzelektronen sind Maxima erkennbar, die jeweils in der Nähe des Mittelpunkts der basalen Verbindungslinie je zweier Ir-Atome lokalisiert sind. Die dazugehörigen Basins grenzen unmittelbar an die zwei Rumpfbasins der benachbarten Ir-Atome, wodurch eine Zwei-Zentren-Wechselwirkung innerhalb der dichtgepackten Lagen der Ir-Teilstruktur angenommen werden kann. In der Umgebung der Zn-Atome zeigen sich in der ELF-Analyse nur drei konzentrische Schalen, wo vier zu erwarten wären, so daß von einem erfolgten Ladungstransfer von der Zn- auf die Ir-Teilstruktur ausgegangen werden kann. In diesem Bild ließe sich die Struktur des IrZn in der Weise verstehen, daß polyanionische Schichten aus dicht gepackten Ir-Atomen durch den Einbau alternierender Lagen aus isolierten Zn-Kationen in einer primitiven Stapelung stabilisiert werden. Ein vollständiger Ladungsübertrag, entsprechend einer ionischen Formulierung als $\infty \text{Zn}^{2+} \frac{2}{\infty} [\text{Ir}]^{2-}$ ist allerdings nicht anzunehmen, da die physikalischen Eigenschaften des IrZn, wie die metallische Temperaturcharakteristik der elektrischen Leitfähigkeit, mit einem rein ionischen Bindungsbild nicht in Übereinstimmung gebracht werden können. Weitere Untersuchungen zum Verhalten des IrZn unter Hochdruck und zum experimentellen Nachweis der quantenchemisch postulierten Bindungsverhältnisse in RhZn und IrZn durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS: EXAFS/XANES) erfolgen in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe, Dresden.

Teil V

Kristallstruktur und Eigenschaften des IrZn_3

Einleitung Dem Zustandsgebiet der mit orthorhombischer Metrik kristallisierenden, pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen folgend schließen sich bis zur Randlösungsphase $\text{Ir}(\text{Zn})$ Phasen mit hexagonaler Metrik an ($hR78(1)$, $hP60$, $hR78(2)$, $hP3/hP60$, $hP2$). Die zweite in dieser Folge von Phasen ist die des inkommensurabel modulierten IrZn_3 , das über einen stoffmengenbezogenen Zusammensetzungsbereich von annähernd drei Prozent homogen ist. In gewissem, im nachfolgenden Kapitel noch zu erläuternden Sinn handelt es sich hierbei um die prototypische Phase des binären Systems, insofern sie ein fundamentales Strukturmotiv sowie ein darauf gründendes allgemeines Aufbauprinzip illustriert, das allen anderen strukturell charakterisierten Phasen des Ir–Zn-Systems zugrundeliegt.

18 Präparation und Charakterisierung des IrZn_3

18.1 Synthese, Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität

Synthese und Homogenitätsgebiet Unter den in Abschnitt 5 genannten Bedingungen lässt sich IrZn_3 über einen relativ weiten Zusammensetzungsbereich, $0,238(3) < \chi_{\text{Ir}} < 0,264(3)$, phasenrein herstellen. Das Homogenitätsgebiet umfasst zwischen 600 °C und 800 °C einen stoffmengenbezogenen Anteil von etwa 2,6%. Die mit dieser Zusammensetzungsvariation einhergehende lineare Veränderung der Gitterparameter wird in Abschnitt 21.2 auf Basis der in Tab. 144 zusammengefassten und in Abb. 238 graphisch dargestellten Daten ausführlicher diskutiert. Bei Raumtemperatur wird IrZn_3 zu beiden Seiten seines Zustandsgebietes von den rhomboedrisch verzerrten γ -Messingphasen $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ flankiert. Jenseits des Zustandsgebietes des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ (beginnend an dessen Ir-reicher Phasengrenze) koexistiert bei Temperaturen oberhalb von ≈ 950 °C außerdem mindestens eine abschreckbare, in unterschiedlichem Maße ausgeordnete Hochtemperaturphase der idealen Zusammensetzung IrZn_2 , die in engster struktureller Verwandtschaft zum IrZn_3 steht (Abschnitt 24). Schließlich existiert mit $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ eine homöotype ternäre Substitutionsvariante (Abschnitt 23).

Thermoanalyse Differentialthermoanalytischen Untersuchungen zufolge schmilzt IrZn_3 im geschlossenen System einer Quarzglasampulle kongruent bei zusammensetzungsabhängig 1210(3) °C bis 1223(3) °C. Zuvor beobachtet man bei bis zu 50 °C niedrigeren Temperaturen eine weitere Phasenumwandlung, die auf eine eutektische Umwandlung zurückgeführt wird (durch zügiges Abschrecken der Ampullen – $t_{\text{max}} \approx 2$ s in Eiswasser – ließ sich pulverdiffraktometrisch keine andere Phase nachweisen). Beide Umwandlungen sind unter dem verwendeten Temperaturprogramm,

$$\text{RT} \xrightarrow{40\text{ °C/min}} 1000\text{ °C} \left(\xrightarrow{10\text{ °C/min}} 1300\text{ °C} \xrightarrow{10\text{ °C/min}} 1000\text{ °C} \right)_{4\times} \xrightarrow{40\text{ °C/min}} \text{RT}, \quad (18.1.1)$$

vollkommen reversibel und zyklisch reproduzierbar (Abb. 166).

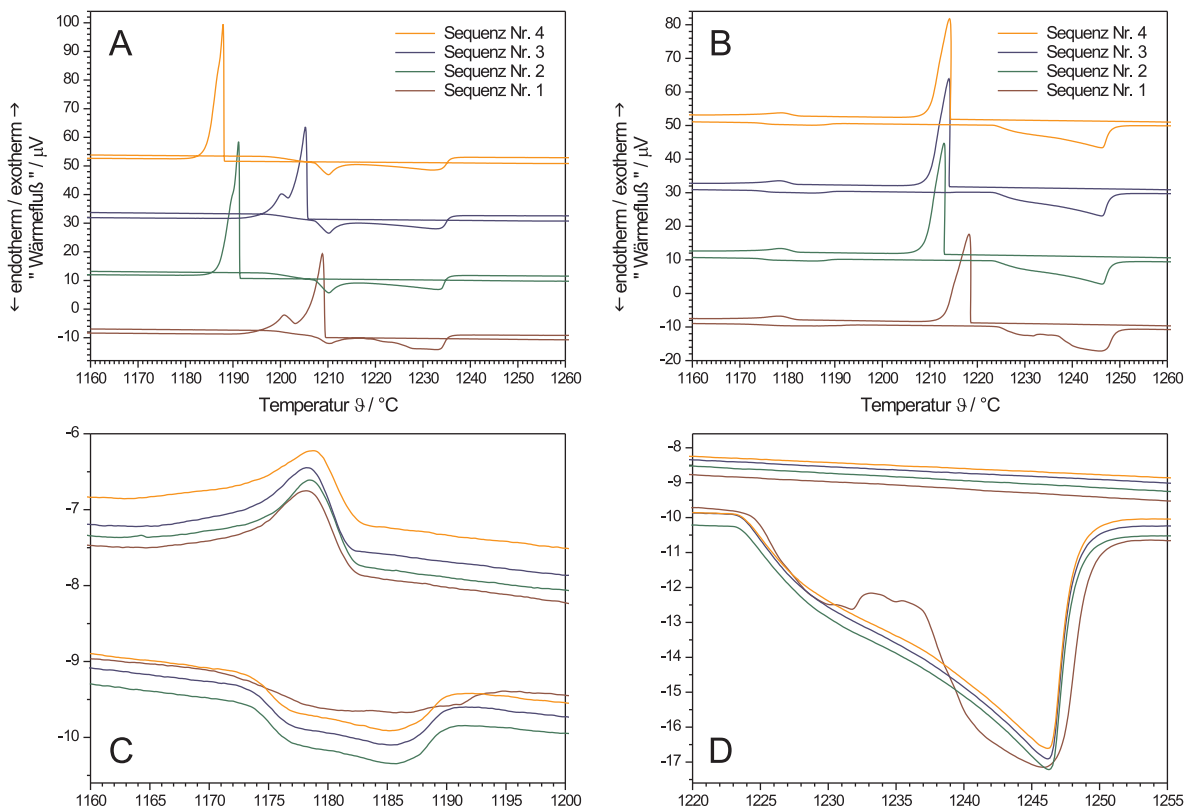


Abb. 166: DSC-Experimente zum Aufschmelzverhalten des IrZn_3 . Abgebildet sind die Messkurven für die Proben sk02 (A) und wh13 (B) für jeweils vier aufeinanderfolgende Messreihen, sowie Ausschnittsvergrößerungen einzelner Signalbereiche aus B (C und D). Der besseren Übersicht wegen sind die in A und B gezeigten Messkurven um jeweils 20 Ordinateneinheiten gegeneinander versetzt, während in C und D der tatsächlich gemessene Verlauf abgebildet ist.

Ein unabhängiges Experiment unter Verwendung eines Molybdäntiegels bestätigt den Schmelzpunkt bis auf wenige Grad, die Unterschiede sind wahrscheinlich dem veränderten experimentellen Aufbau, d. h. den verschiedenen Containermaterialien und -abmessungen, vor allem bezüglich der Wandstärke am Tiegelboden, geschuldet. Aufgrund der Reaktivität der eingeschlossenen Legierungen ließ sich bei Messungen im Molybdäntiegel allerdings nur die beim ersten Aufheizschritt auftretende Schmelztemperatur ermitteln, das damit verbundene Signal im Thermogramm konnte schon beim darauffolgenden Abkühlen und bei allen anschließenden Temperaturzyklen nicht wieder beobachtet werden. Ähnliches gilt für Experimente mit Tantaltiegeln, auch hier kann nur das erste Aufschmelzen thermoanalytisch verfolgt werden. In beiden Fällen wird daher eine Reaktion der eingeschlossenen Substanz mit dem Tiegelmaterial vermutet. Die chemische Zusammensetzung etwaiger Reaktionsprodukte konnte aber im Einzelnen bisher nicht aufgeklärt werden, jedoch existieren infragekommene binäre Verbindungen wie $\text{MoZn}_{22,44}$, IrMo_3 , IrMo , Ir_3Mo , TaZn_2 , Ta_6Zn_7 , IrTa_3 , IrTa oder Ir_3Ta .^[225, 470, 515] Der wichtigste Grund für den fehlenden Nachweis der gebildeten Reaktionsprodukte liegt dabei in der geringen Menge der aus den Tiegeln zurückgewinnbaren Substanz begründet, bzw. in dem darin enthaltenen hohen Anteil unveränderten Tiegelmaterials, so daß sich pulverdiffraktometrisch keine Aussagen zu den in einem solchen Gemisch in geringer Menge enthaltenen Reaktionsprodukte treffen lässt. Die röntgenspektrometrische Analyse wird ihrerseits durch die Form der zu untersuchenden Tiegelbruchstücke

erschwert und liefert ebenfalls nur sehr ungenaue Meßwerte. Als Beispiel hierfür sei auf Abb. 20 verwiesen.

Den makroskopischen Aufschmelzprozeß dokumentiert Abb. 167 in einer Vorher–Nachher Aufnahme einer zur DSC verwendeten, IrZn₃ enthaltenden Quarzglasampulle.

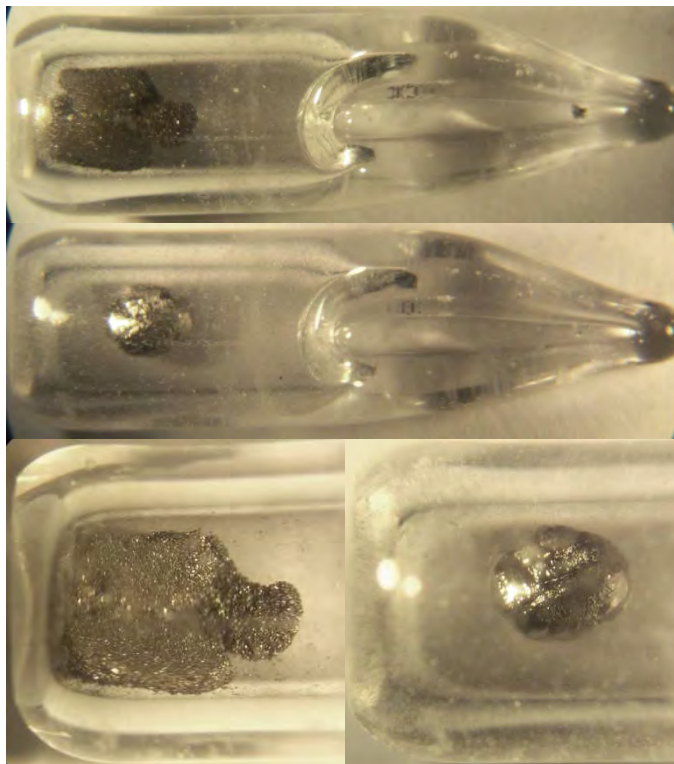


Abb. 167: Zur visuellen Kontrolle der differenzkalorimetrischen Schmelzpunktbestimmung an IrZn₃ (Probe SK02). Abgebildet sind eine mit Substanz befüllte Quarzglasampulle vor (oben) und nach (mitte) der Thermoanalyse, sowie Ausschnittsvergrößerungen daraus (unten), die drei gesinterte Stücke des IrZn₃ zeigen (unten links) bzw. den daraus erschmolzenen Regulus (unten rechts). Eingesetzte Probenmasse: 30,7 mg. Gesamtlänge der Ampulle: 17 mm (= Maßstab).

Tab. 96: Parameter zur differenzrasterkalorimetrischen Thermoanalyse ausgewählter Präparate der Phase IrZn₃. Angegeben sind die Kennung, die Zusammensetzung und die Einwaage der Probe, das Temperaturprogramm zu ihrer Synthese, sowie das verwendete Containermaterial.

Probe	Formel	Art der Wärmebehandlung zur Synthese	Container	<i>m</i> /mg
mb01	Ir ₂₅ Zn ₇₅	RT → 3,3 → 1200(10) → 3,3 → 700(50 h) → Q → RT	Mo	34,8
sk02	Ir ₂₄ Zn ₇₆	RT → 2 → 1100(48 h) → 3 d → 700 → L → RT	SiO ₂	30,7
wh13	Ir _{25,5} Zn _{74,5}	1. RT → 12,5 h → 1250 °C(10 min) → 25 h → RT; 2. 500 °C(21 d)	SiO ₂	32,0
sw12	Ir ₂₅ Zn ₇₅	RT → 3,3 → 1300(10) → 3,3 → RT	SiO ₂	34,3

Isothermes Tempern Einmal hergestelltes IrZn₃ zeigt auch nach mehrwöchiger isothermer Wärmebehandlung keine pulverdifraktometrisch feststellbare Umwandlung in eine andere Phase, so daß IrZn₃ nach derzeitigem Wissensstand als die bei dieser Zusammensetzung thermodynamisch stabile Phase gelten kann.

Im folgenden sollen die Ergebnisse der Thermoanalyse an vier unterschiedlichen Proben des IrZn_3 im Detail erläutert werden. Die für die Synthese der Proben bedeutsamen Parameter sind in Tab. 96 zusammengefasst. Die Proben unterscheiden sich vor allem hinsichtlich ihres Ir-Stoffmengenanteils, sowie in der Verwendung von Quarzglas und Molybdän als Tiegelmaterial.

Die DSC-Meßkurven der Proben *sk02* und *wh13* sind in Abb. 166 gegenübergestellt. Für eine Abbildung der Meßkurve der Probe *sw12* siehe Abb. 25 in Abschnitt 7.7. Die Rohdaten sind in Tab. 97 zusammengestellt.

Die ursprünglichen Meßkurven (Sequenz Nr. 1 in Abb. 166) sind in hohem Maße reproduzierbar, wobei die Meßkurven ab der ersten Wiederholungsmessung (Sequenz Nr. 2 und folgende) einen glatteren Verlauf zeigen. Schwankungen unterworfen sind nur die Kristallisationspunkte, aufgrund der unterschiedlich stark ausgeprägten Unterkühlung der Schmelze, wodurch die Kristallisation beim Abkühlen in unterschiedlichem Maße verzögert einsetzen kann. Gemäß der in Abb. 166 wiedergegebenen DSC-Meßkurven erfolgt das Aufschmelzen des IrZn_3 in mehreren Stufen und damit mit einem höheren Grad an Komplexität, als alle anderen bisher daraufhin untersuchten Phasen des Ir-Zn-Systems (vgl. $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, IrZn). Für die Proben *sw12* und *wh13* ist dem eigentlichen Aufschmelzsignal deutlich und zyklisch reproduzierbar⁹⁰ ein weiteres Signal erheblich geringerer integraler Intensität vorgelagert. Das Aufschmelzsignal selbst ist stark verbreitert, was, nach erfolgter *peritektischer* Zersetzung der Ausgangsphase, mit dem kontinuierlichen Aufschmelzen der Ir-reicheren Nachbarphase bis zum Erreichen der *Liquidustemperatur* erklärt werden kann, und für das Schmelzverhalten intermetallischer Phasen nicht ungewöhnlich ist. Ein diesbezüglich ähnliches Schmelzverhalten zeigt z. B. die Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ (vgl. Abb. 64).

Aufgrund des relativ geringen endothermen Effekts, der mit dem vorgelagerten Signal verbunden ist, wird zur Interpretation keine Umwandlung der Kristallstruktur in fester Phase angenommen, sondern, im Einklang mit ähnlich erscheinenden Fällen in der Literatur,^[516] das Vorliegen einer *eutektischen* Umwandlung. Die Rückumwandlung besteht aus der umgekehrten Abfolge von peritektischer und eutektischer Phasenumwandlung und weist zyklisch reproduzierbar ein gleiches Signalmuster auf, wobei es aufgrund unterschiedlich starker Unterkühlung der Schmelze teilweise auch zu einem thermoanalytisch nicht mehr auftrennbaren Gesamteffekt kommt (vgl. Zyklus Nr. 2, 4 für Probe *sk02*).

Ein in solcher Weise definiertes Schmelz- und Erstarrungsverhalten ist im Zusammenhang mit der Neigung intermetallischer Phasen zur Ausbildung eines glasartigen Zustandes von Interesse.^[516] Als eine thermoanalytisch bestimmbare Kennzahl, die sich als Prädiktor für die Fähigkeit zur Bildung eines metallischen Glases eignen soll, wurde der Quotient aus den Umwandlungsenthalpien, $\Delta H_p/\Delta H_e$, vorgeschlagen.^[516]

⁹⁰Qualitativ aber naturgemäß nicht im Detail reproduzierbar ist das erstmalige Aufschmelzen der Proben.

Tab. 97: Numerische Daten zur Thermoanalyse des IrZn₃. (Einheiten: $\vartheta/^\circ\text{C}$, Integrale/ $\mu\text{V s mg}^{-1}$). Im Falle der Probe SK02 wird von einer Überlagerung beider Phasenumwandlungssignale ausgegangen, die Abfolge der in der Tabelle notierten Werte ist z.B. für Zyklus 1: 1197 \rightarrow 1210 \rightarrow 1233 \rightarrow 1238 (Aufheisschritt; Gesamtintegral = +20,23) und 1210 \rightarrow 1209 \rightarrow 1201 \rightarrow 1189 (Abkühlschritt; Gesamtintegral = -25,65). Im Fall der Probe sk02 liegen die beiden thermischen Effekte so dicht beieinander, daß die dazugehörigen Signale nicht basisliniengetreunt aufgelöst sind. Endotherme Umwandlungen mit positivem, exotherme mit negativem Vorzeichen.

Probe	Zyklus	1. Phasenumwandlung				2. Phasenumwandlung				3. Phasenumwandlung				4. Phasenumwandlung				
		Nr.	ϑ_{A1}	ϑ_{S1}	ϑ_{E1}	int1	ϑ_{A2}	ϑ_{S2}	ϑ_{E2}	int2	ϑ_{A3}	ϑ_{S3}	ϑ_{E3}	int3	ϑ_{A4}	ϑ_{S4}	ϑ_{E4}	int4
MB1	1	1191	1195	1200	+1,20	1203	1224	1233	+272,84									
sk02	1	1197	1210	\rightarrow	-	\rightarrow	1233	1238	+20,23	1210	1209	\rightarrow	-	\rightarrow	1201	1189	-25,65	
	2	1196	1210	\rightarrow	-	\rightarrow	1233	1238	+23,85	1192	1191	\rightarrow	-	\rightarrow	1191	1181	-24,93	
	3	1196	1210	\rightarrow	-	\rightarrow	1233	1240	+23,49	1206	1205	\rightarrow	-	\rightarrow	1200	1189	-22,68	
	4	1197	1210	\rightarrow	-	\rightarrow	1232	1238	+22,24	1188	1188	\rightarrow	-	\rightarrow	1188	1178	-23,07	
SW12	1	1178	1189	1199	+1,17	1211	1241	1250	+15,48	1229	1228	1205	-14,54	1187	1182	1168	-1,30	
	2	1181	1191	1196	+1,21	1214	1242	1249	+14,42	1220	1220	1204	-14,89	1187	1172	1182	-1,29	
	3	1181	1190	1197	+1,20	1215	1242	1249	+14,44	1217	1216	1205	-14,82	1187	1182	1170	-1,29	
	4	1181	1190	1196	+1,19	1214	1242	1249	+14,54	1222	1221	1206	-14,65	1187	1182	1172	-1,26	
WH13	1	1168	1186	1196	+1,22	1220	1246	1254	+16,95	1219	1218	1206	-17,74	1183	1178	1162	-1,44	
	2	1172	1186	1191	+1,31	1223	1246	1254	+17,01	1213	1213	1204	-16,89	1183	1178	1165	-1,31	
	3	1173	1185	1191	+1,27	1223	1246	1252	+16,92	1214	1214	1205	-17,71	1182	1178	1166	-1,26	
	4	1172	1185	1191	+1,34	1223	1246	1252	+16,50	1214	1214	1205	-17,03	1183	1178	1167	-1,11	

Für IrZn₃ wurde der entsprechende Quotient aus den für die Aufheizmessungen der Proben sw12 und wh13 bestimmten Flächenintegrale der Umwandlungssignale nach Mittelung über alle Zyklen i als

$$\frac{\Delta H_p}{\Delta H_e} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \left(\frac{\text{int}2}{\text{int}1} \right)_i \quad (18.1.2)$$

berechnet. Der Quotient der von der DSC-Kurve und ihrer Basislinie eingeschlossenen Flächeninhalte ist aufgrund der Proportionalität zwischen diesen Flächeninhalten und den Umwandlungsenthalpien dem Quotienten der Umwandlungsenthalpien gleich. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tab. 98 wiedergegeben.

Tab. 98: Quotient der Umwandlungsenthalpien $\Delta H_p/\Delta H_e$ als Prädiktor für die Fähigkeit einer Legierung zur Bildung eines metallischen Glases.

Phase	$\Delta H_p/\Delta H_e$	Lit.
Zr ₆₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₅	27,3	[516]
IrZn ₃ (wh13)	13,1	diese Arbeit
IrZn ₃ (sw12)	12,4	diese Arbeit
Fe ₆₀ Co ₈ Zr ₁₀ Mo ₅ W ₂ B ₁₅	10,9	[516]

Demnach sollte IrZn₃ bei extrem schnellem Abschrecken aus der Schmelze, z. B. durch ein (*splat cooling*), als binäre Phase eine ähnlich hohe Neigung zur Glasbildung besitzen wie die aus sechs Elementen zusammengesetzte Legierung Fe₆₀Co₈Zr₁₀Mo₅W₂B₁₅, eines bekanntermaßen guten Glasbildners. Ein zusätzliches Indiz hierfür liefert der transmissionselektronenmikroskopische Nachweis einer amorphen Phase mit der gleichen Zusammensetzung wie die ternäre Substitutionsvariante Ir(Mg,Zn)₃ (siehe Abb. 271 in Abschnitt 24).

18.2 Kristallgestalt

Kristallisation aus der Schmelze Beim Zerstoßen aufgeschmolzener Reguli des IrZn₃ fallen überwiegend unregelmäßig geformte Stücke an (Abb. 168 links). Die exponierten Flächen sind in unterschiedlichem Maße eben oder gekrümmt, glatt oder rau, so daß man nur vermuten kann, ob es sich bei einer bestimmten Fläche um die eines gewachsenen Kristalls oder eine mechanisch erzeugte Bruchfläche handelt. Die Kanten sind teilweise scharf und verlaufen geradlinig, erscheinen manchmal aber auch wie „angeschmolzen“. Mit einer gewissen Regelmäßigkeit lassen sich Bruchstücke finden, die entfernt an die Form eines trigonalen Prismas erinnern (Abb. 168 mitte und rechts); mit Mantelflächen, deren Glattheit und Ebenmaß der Oberflächenbeschaffenheit gut ausgebildeter Kristalle nahekommmt, ohne diese allerdings wirklich zu erreichen.

Idiomorphe Kristalle des IrZn₃ Innerhalb des Ir–Zn-Systems ließ sich die in geringem Maße, aber reproduzierbar stattfindende Bildung idiomorpher Kristalle⁹¹ vor allem für die Zn-reichsten intermetallischen Phasen dokumentieren; möglicherweise durch den höheren Zn-Dampfdruck über

⁹¹Einkristalle, die sich durch gut ausgebildete Kristallflächen und das Auftreten ihrer charakteristischer Kristallformen auszeichnen, werden als *idiomorph* oder *euhedral* bezeichnet. Die gegenteiligen Begriffe sind *xenomorph* und *anhedral*.

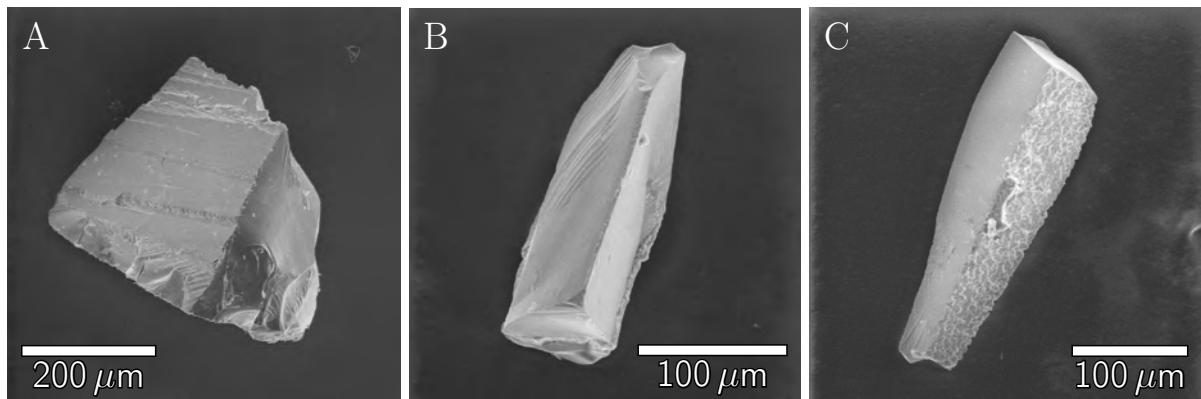


Abb. 168: Kristalle des IrZn_3 . Irregulär geformte Bruchstücke (links) stellen den Großteil einer durch Zerstoßen eines Regulus erhaltenen Probe dar. Vereinzelt, aber mehrfach und an unterschiedlichen Proben beobachtet, lassen sich Bruchstücke isolieren, deren äußere Form sich näherungsweise durch ein trigonales Prisma beschreiben lässt (mitte und rechts). Bei allen Kristallen beobachtet man eine wechselnde Oberflächenstrukturierung. Kristalle, die in Größe und Form dem in der Mitte abgebildeten entsprachen, wurden erfolgreich zur Einkristallstrukturanalyse verwendet.

diesen Phasen begünstigt, und bevorzugt als Folge der Anhaftung von feinverteiltem Ir-Pulver an die Ampullenwandung. In seltenen Fällen konnte die Bildung idiomorpher Kristalle auch in zufällig vorhandenen Hohlräumen beobachtet werden, die sich während der Reaktion, in den ansonsten davon freien Reguli, gebildet hatten (vgl. Abb. 36). In der Regel waren diese Kristalle zu einem Teil in einer Matrix desselben Materials eingebettet. Ein Herauslösen gleichartiger Kristalle aus dem Schmelzling durch das Einwirkenlassen verdünnter Säuren oder Laugen ist zwar möglich, allerdings nur unter dem erheblichen Angriff des Ätzungsmittels auf die freigelösten Kristallflächen. Ein vielversprechendes Verfahren stellen dagegen solche Methoden dar, in denen die Schmelze noch vor dem Erstarren mechanisch von den gebildeten Kristallen abgetrennt werden kann, was praktisch z. B. durch Zentrifugation über einen geeigneten Filter aus Quarzglaswolle erfolgt. Erste Schmelzzentrifugationsversuche an IrZn_3 -Schmelzen blieben allerdings bisher erfolglos, bedingt durch die schwierigen experimentellen Bedingungen, die sich vor allem aus der hohen Schmelztemperatur des IrZn_3 ergeben. Diese liegt nahe bei der thermischen Belastungsgrenze für Arbeiten mit aus Quarzglas gefertigten Reaktionsgefäßen und erfordert deshalb eine gute Wärmeisolierung der Ampulle, sowie zügiges Arbeiten, will man eine möglichst vollständige Abtrennung der Schmelze vor ihrer Erstarrung erreichen.

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle des IrZn_3 sind prinzipiell leicht in Form von irregulären Bruchstücken aufgeschmolzener Reguli, d. h. xenomorph, zu erhalten, so daß sich die Frage stellt, welche, über rein ästhetische oder die Kristallstrukturanalyse hinausreichende Gründe es gibt, die die Züchtung idiomorpher Kristalle des IrZn_3 , oder seiner homöotypen Phasen IrZn_2 und $\text{Ir}(\text{Mg,Zn})_3$, als erstrebenswert erscheinen lassen?

- (i) Idealerweise ermöglichen idiomorphe Kristalle der lock-in Phasen IrZn_2 bzw. $\text{Ir}(\text{Mg,Zn})_3$ eine Prüfung der dem Kristall zugrundeliegenden *Raumgruppensymmetrie*, und
- (ii) idealerweise ermöglichen idiomorphe Kristalle der inkommensurabel modulierten Phase IrZn_3 einen unabhängigen Nachweis der Modulation.

In beiden Fällen nutzte man die Korrespondenz zwischen der Struktur eines Kristalles, seines Gitters und seiner Raumgruppensymmetrie zu seiner äußeren, morphologischen Erscheinungsform.

18.2.1 Morphologische Studien zur lock-in Phase

Die makroskopische Symmetrie eines Kristalls wird gewöhnlich durch seine Kristallklasse beschrieben. Es handelt sich hierbei um die kristallographische Punktgruppe, die man aus der, der Kristallstruktur zugrundeliegenden Raumgruppe erhält, wenn alle translationshaltigen Symmetrieelemente verlorengehen oder auf solche ohne Translationsanteil reduziert werden (Wegfall der Gittertranslationen einschließlich möglicher Zentrierungen, Reduktion n -zähliger Schrauben- auf n -zählige Drehachsen und Gleitspiegelebenen auf Spiegelebenen). Nach dem Gesetz von *Friedel* und *Bravais* sind an einem idiomorphen Kristall üblicherweise solche Kristallflächen zu beobachten, die parallel zu dichtbesetzten Netzebenen verlaufen. Dichtbesetzte Netzebenen (hkl) zeichnen sich dadurch aus, daß der Flächeninhalt S_{hkl} ihrer Elementarmasche vergleichsweise klein ist, und es sich bei den zu ihrer Kennzeichnung verwendeten *Millerschen* Indizes hkl um kleine ganze Zahlen handelt. Über das (konstante) Volumen V des Gitters besteht ein Zusammenhang zwischen S_{hkl} und dem Netzebenenabstand d_{hkl} der betreffenden Netzebenenschar: $V = S_{hkl} d_{hkl}$. Die morphologische Bedeutung einer Kristallfläche (hkl) kann daher bereits aus den geometrischen Verhältnissen des Gitters abgeleitet werden. Insbesondere ergibt sich eine Rangfolge der an einem Kristall üblicherweise zu beobachtenden Formen. *Donnay* und *Harker* konnten dieses empirisch gut belegte Prinzip um die Beobachtung ergänzen, daß die translationshaltigen Symmetrieelemente der Raumgruppen, Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen, die sich nicht bereits im Aufbau des Gitters wiederfinden, Anlaß zu einer veränderten Abfolge der Kristallformen geben (siehe [423], S. 450). Diese Wirkung von Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen ist äquivalent zur Wirkung auf das intensitätsgewichtete reziproke Gitter in Form von seriellen und zonalen Auslöschungen und eignet sich daher im Idealfall zur zweifelsfreien Identifizierung der Raumgruppe anhand der vorgefundenen Kristallformen.^[431] Eine Übersicht hierzu gibt [425].

IrZn_3 kristallisiert in der trigonal-pyramidalen Klasse (Kristallklasse 3) des trigonalen Kristallsystems. Die allgemeine Form ist die trigonale Pyramide $\{hkil\}$, deren Grenzform das trigonale Prisma $\{hki0\}$. Als spezielle Formen existieren die Pedien (0001) und (000 $\bar{1}$), die jeweils eine eigene Form darstellen, da Richtung und Gegenrichtung der *polaren* dreizähligen Drehachse symmetrisch nicht gleichwertig sind. Als Konsequenz treten, wie im Falle des Quarzes (trigonaltrapezoedrische Klasse, Kristallklasse 32), enantiomorphe Kristalle auf, die im Falle des Vorliegens eines Konglomerates und in Anlehnung an die Trennung enantiomorpher Weinsäurekristalle (*Pasteur*, 1848^[517]) mechanisch in enantiomerenreine Fraktionen getrennt werden könnten. Ein solches Konglomerat könnte mittels Schmelzzentrifugation zugänglich werden. Eine denkbare Alternative besteht in der chiralen Induktion durch die Kristallzüchtung auf einem chiralen Substrat. Das Substrat kann hierbei selbst intrinsisch chiral sein (z. B. α - oder β -Quarz⁹²), oder lediglich über einzelne chirale Kristallflächen verfügen (siehe hierzu [518, 519]), was die Anzahl möglicher Substrate vergrößert.

⁹²Quarz besäße den Vorteil, chemisch inert zu sein und ließe sich zudem leicht in enantiomerenreiner Form gewinnen (aus Piezoelementen). Die niedrige Umwandlungstemperatur in achirales Tridymit eine Anwendung im genannten Sinne zu verhindern (außer evtl. unter Hochdruck).

18.2.2 Morphologische Studien zur inkommensurablen Phase

Ein frei gewachsener Kristall wird üblicherweise von solchen Flächen begrenzt, die parallel zu Netzebenen (hkl) verlaufen und bei deren *Miller*-Indizes hkl es sich bevorzugt um *kleine ganze* Zahlen handelt.^[520] Senkrecht zu jeder realen Kristallfläche verläuft ein reziproker Gittervektor, der Flächennormalenvektor

$$\mathbf{n} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (18.2.1)$$

der Kristallfläche. Sind hkl kleine ganze Zahlen, dann ist $|\mathbf{n}|$ ebenfalls vergleichsweise klein, und die morphologische Bedeutung einer Kristallfläche ist zu $\frac{1}{|\mathbf{n}|}$ proportional. Die entsprechende Beziehung für eine eindimensional inkommensurabel modulierte Phase ist um den Beitrag des Modulationsvektors, entsprechend der Formulierung

$$\mathbf{n} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q} \quad (18.2.2)$$

zu ergänzen. Tatsächlich werden an inkommensurabel modulierten Kristallen Flächen der Form ($hklm$) mit $m \neq 0$ beobachtet (Satellitenflächen). Literaturbekannte Beispiele dafür sind inkommensurabel modulierte Rb_2ZnX_4 ($X = \text{Br}, \text{Cl}$)^[521] und das Mineral Calaverit (AuTe_2).^[522–524] Frühe Versuche die äußerst flächenreichen Calaverit-Kristalle in herkömmlicher Weise mit nur drei Indizes hkl zu indizieren, erforderten, im Widerspruch zur Beobachtung von *Bravais* und *Friedel*, entweder *große* ganze Zahlen oder die Präsenz von bis zu vier unabhängigen Gittern, mit deren Hilfe eine, immer noch unvollständige, Indizierung aller Flächen mit *kleineren* ganzen Zahlen gelang. Nachdem Calaverit als inkommensurabel modulierte Phase erkannt worden war (für eine ausführliche Diskussion siehe [84]), gelang eine vollständige Neuindizierung der durch vier Indizes ($hklm$) bezeichneten Flächen mittels kleiner ganzer Zahlen,^[523] und eine Erweiterung der von *Bravais*, *Friedel*, *Donnay* und *Harker* beschriebenen Gesetzmäßigkeiten auf aperiodische Kristalle.^[525–528]

Sofern es gelänge idiomorphe Kristalle des IrZn_3 zu züchten (z. B. mittels Schmelzzentrifugation; siehe [222–224] und Abschnitt 6), ließe sich an ihnen die Anwesenheit von Satellitenflächen ($hklmn$) mit $m \vee n \neq 0$ überprüfen, womit sich die zugrundeliegende Inkommensurabilität bestätigen ließe. Unter Umständen erlaubten die morphologischen Gegebenheiten sogar, Rückschlüsse auf die spezielle Art der Modulation zu ziehen, und damit das Verständnis derselben zu erweitern. Dies würde eine Charakterisierung der Phase hinsichtlich von Eigenschaften wie optischer Aktivität, Piezo-, Pyro- oder Ferroelektrizität erlauben. In Kombination mit den nachgewiesenen ferromagnetischen Eigenschaften erhielte man mit IrZn_3 möglicherweise einen weiteren Vertreter *multiferroischer* Materialien, einer aktuell stark auf potentielle Anwendungen untersuchten Klasse von Multifunktionswerkstoffen. Auch die Kombination der ferromagnetischen Eigenschaften mit der intrinsisch vorhandenen Chiralität scheint reizvoll. In jedem Fall rechtfertigen diese Möglichkeiten weitere Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften, sowie eine Optimierung der Kristallzucht.

18.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ des IrZn_3 wurde an einem Balkenpreßling und einem der in Abb. 26 (Abschnitt 7.8) abgebildeten Schmelzkörper

gemessen. Die Messung am Balkenpressling war zuvor aufgrund der schlechten mechanischen Eigenschaften der Probe (unzureichender mechanischer Zusammenhalt kaltgepresster Präparate), die zu Schwierigkeiten bei der Kontaktierung führten, ohne vernünftiges Ergebnis abgebrochen worden. Die Kontaktierung der Schmelzkörper (aufgeschmolzen in einer Quarzglas Kapillare mit 0,7 mm Außendurchmesser; zwei verschiedene Proben, vgl. Abb. 26) gelang dagegen vergleichsweise einfach und zuverlässig. Die Schmelzkörper wurden unter den in Tab. 99 aufgeführten Bedingungen vermessen. Eine Abbildung der Meßergebnisse gibt Abb. 169.

Tab. 99: Meßparameter zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ des IrZn_3 . Legende: bei der Angabe der Parameter des Meßprogramms gibt die Zahl der Schritte die Unterteilung des Meßbereichs an; die Angabe „versetzt/nicht versetzt“ kennzeichnet die relative Position der einzelnen Meßpunkte bezüglich der Messung während des Abkühlens und Aufheizens; die Zahlenfolge a/b/c/d bedeutet (in Klammern erfolgt die Angabe der Einheiten bzw. der wesentlich durch den Parameter beeinflusste Effekt): a = Übereinstimmung der Ist- mit der Solltemperatur (in K), vor Bestimmung des Meßwertes bei einer bestimmten Temperatur (= Temperaturfehler der Meßwerte); b = Wartezeit zur Temperatureinstellung (in $\approx 10 \times b$ s; = Abwarten der Einstellung des thermischen Gleichgewichts); c = Genauigkeit der Spannungsmessung ($c = 10$ entspricht zeitlich ≈ 5 s/Meßpunkt; = Widerstandsfehler der Meßwerte); d = Anzahl der Meßwerte/Meßpunkt (= Mehrfach- bzw. Überbestimmung, statistischer Fehler der Meßwerte).

Probe	Meßstromstärke I/mA	Meßbereich/K	Parameter des Meßprogramms
irzn3ms1-1	10	12–293	181 Schritte (nicht versetzt); 0,1/10/10/3
irzn3ms1-2	10	12–293	181 Schritte (nicht versetzt); 0,1/10/10/3
irzn3ms2	10	12–293	140 Schritte (versetzt); 0,15/10/5/3

19 Die kommensurable Überstruktur des IrZn_3

Bevor die Einzelheiten zur Kristallstruktur des IrZn_3 diskutiert werden, soll der Leser durch einen kurzen strukturchemischen Exkurs mit den Besonderheiten der ω -Phase vertraut gemacht werden, da diese, wie sich später herausstellen wird, eine konzeptionell übergeordnete Bedeutung für die Strukturbeschreibung der intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems besitzt.

19.1 Zur Strukturchemie der ω -Phase

IrZn₂ als ω -Phase Nach den bisherigen Erkenntnissen existiert im System Ir–Zn eine ausgeordnete Hochtemperaturphase der Zusammensetzung IrZn_2 mit der Struktur der hexagonalen ω -Phase, welche eine Variante des AlB_2 -Strukturtyps mit einem speziellen, idealen Achsenverhältnis von $c/a = \sqrt{\frac{3}{8}}$ darstellt. Daneben existieren zwei weitere, in unterschiedlichem Maße strukturell ausdifferenzierte Phasen, die sich strukturell vom IrZn_2 ableiten und in Abschreckexperimenten erhalten werden können. Die eine dieser Phasen, $\omega_1\text{-IrZn}_2$, entspricht metrisch dem IrZn_2 , zusätzlich zur Basisstruktur sind aber prägnante, dreidimensional ausgedehnte diffuse Beugungserscheinungen zu beobachten, die auf das Vorliegen von strukturellen Korrelationen und die Ausbildung einer Nahordnung (*short range order*, SRO) verweisen. Die andere Phase, $\omega_2\text{-IrZn}_2$, besitzt als Basisstruktur ebenfalls die des IrZn_2 , die ausdifferenzierte Metrik entspricht

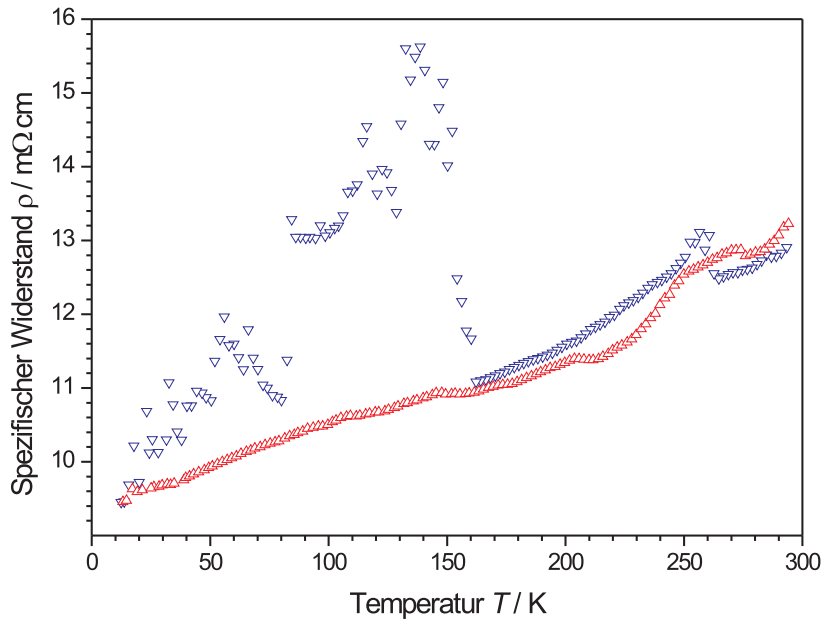


Abb. 169: Temperaturcharakteristik des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ des IrZn_3 . Der bei etwa 160 K erfolgende scharfe Sprung in der Abkühlkurve (∇) erscheint zunächst als Artefakt der Messung, bekommt aber dadurch Bedeutung verliehen, daß die Aufheizkurve (Δ) völlig frei von jeglicher Anomalie die Meßwerte unmittelbar oberhalb von $T \approx 160$ K sehr gut reproduziert und auch den weiteren Kurvenverlauf für $T > 160$ K gut wiederzugeben imstande ist. Die beobachtete Temperaturcharakteristik wurde phänomenologisch zweifach reproduziert, wobei der exakte Verlauf der Abkühlkurve, nach erfolgtem Sprung, von Messung zu Messung variierte. Auch die „Sprungtemperatur“ veränderte sich hierbei leicht (± 20 K), was auf ein kinetisch gehemmtes Einsetzen des Phänomens hinweisen kann.

jedoch der $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik des IrZn_3 . Diese Phase ist als binäre lock-in Phase des inkommensurabel modulierten IrZn_3 aufzufassen; bemerkenswerterweise wird dabei in allen bisher untersuchten Fällen eine Verzwilligung mit partieller Meroedrie beobachtet. Beide ω -Phasen sind allem Anschein nach eng miteinander verwandt, insofern der Verlauf und die Maxima der diffusen Beugung des ω_1 - IrZn_2 ausgesprochen gut mit der Lage und der Intensitätsverteilung der Überstruktureffekte in einem verzwilligten Kristall des ω_2 - IrZn_2 korrespondieren.

Vorkommen von ω -Phasen Die prototypische ω -Phase findet sich als eine bei Raumtemperatur und Normaldruck metastabile Hochdruckphase der Elemente Ti, Zr und Hf. Auch binäre Legierungen des Ti und Zr mit anderen Übergangsmetallen (z. B. V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Os) als Minoritätskomponente⁹³ kristallisieren im Strukturtyp der hexagonalen bzw. trigonalen ω -Phase.^[529] Von speziellem Interesse sind aus metallurgischer und festkörperphysikalischer Sicht die Phasenbildung und Präzipitation der ω -Phase aus einer kubisch innenzentriert kristallisierenden Matrix (β -Ti Phase, W-Typ)^[530] bzw. infolge der Phasenumwandlung einer hexagonal dichtest gepackten Struktur (α -Ti Phase, Mg-Typ).^[531] Eine ausführliche Übersicht hierzu gibt [532].

Im Zusammenhang mit der Struktur des IrZn_2 ist der Zusammenhang der ω -Phase mit Strukturen vom Typ des kubisch innenzentrierten β -Messings interessant.^[533] Insbesondere ist hier die Existenz einer Phase vom ω -Typ innerhalb des binären Cu–Zn-Systems zu erwähnen. Die Phase

⁹³das Hinzulegieren einer zweiten Komponente kann als „chemische Druckerhöhung“ aufgefasst werden.

mit der ungefähren Zusammensetzung CuZn_3 ($\text{Cu}_{25,4}\text{Zn}_{74,6} = \text{Cu}_{0,7}\text{Zn}_2$) kristallisiert bei moderaten Reaktionsbedingungen (zunächst 3 h bei 850°C, anschließend 6 h bei 600°C) und wurde in der Raumgruppe $P\bar{6}$ mit Gitterparametern von $a = 427$ pm und $c = 259$ pm ($c/a = 0,607$) beschrieben (0,7 Cu auf 1 d ($\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$), 1 Zn auf 1 a (0, 0, 0) und 1 Zn auf 1 f ($(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$)).^[534] Unglücklicherweise wurden bis zum heutigen Tag offenbar keine weiterführenden Untersuchungen an dieser Phase unternommen, so daß nichts darüber ausgesagt werden kann, ob es hier zu ähnlichen Phänomenen der strukturellen Ausordnung (diffuse Streuung, Bildung einer komplexen Überstruktur, Zwillingsbildung) kommt, wie dies beim IrZn_2 der Fall ist.

Strukturelle Besonderheiten der ω -Phase Die hexagonale ω -Phase ergibt sich aus einer kubisch innenzentrierten Struktur durch den geordneten Kollaps von zwei aufeinanderfolgenden Atomlagen in Richtung der kubischen Raumdiagonale (jede dritte Lage bleibt hierbei unverändert). Daraus ergeben sich die folgenden Orientierungsbeziehungen:^[532]

$$\langle 111 \rangle_{\beta} \parallel \langle 0001 \rangle_{\omega} \text{ und } \{1\bar{1}0\}_{\beta} \parallel \{11\bar{2}0\}_{\omega} . \quad (19.1.1)$$

Theoretische Studien und experimentelle Resultate zeigen, daß ein solcher Kollaps durch die Phononenstruktur der kubisch innenzentrierten Atomanordnung begünstigt ist („Erweichung“ (*softening*) der $\frac{2}{3}[111]$ longitudinalen Phonon-Mode) und es sich dabei um einen tatsächlich zu beobachtenden (sogar diffusionslos erfolgenden) Umwandlungsmechanismus handelt.^[532, 535] Die strukturellen Beziehungen zwischen der α -, β - und ω -Ti Struktur erläutert *Andersson*.^[536] Von speziellem Interesse im Zusammenhang mit der Struktur des IrZn_2 ist der Umstand, daß Phasen vom ω -Typ häufig diffuse Beugungsphänomene, z. T. den am IrZn_2 beobachteten ähnelnd,^[537] zeigen.^[537–542] Dies läßt sich unter anderem damit begründen, daß die Präzipitation der ω -Phase innerhalb einer kubisch innenzentrierten Matrix unkorreliert erfolgt, d. h. der Kollaps zweier benachbarter Atomlagen kann in einer Domäne relativ zu einer anderen Domäne auf drei verschiedene Weisen – einmal in Phase, zweimal in unterschiedlichem Ausmaß phasenverschoben – erfolgen (vgl. Abb. 1 in [538]).

Metrische Besonderheiten der ω -Phase Die trigonale ω -Phase zeichnet sich dadurch aus, daß abhängig vom jeweiligen c/a -Verhältnis der hexagonalen Elementarzelle und speziellen Werten des z -Parameters verschiedene höhersymmetrische Gitterstrukturen durchlaufen werden (Tab. 100). Auch wenn dieser Umstand zunächst nur formale Beziehungen zwischen Gittern verschiedener Symmetrie belegt, kann er für eine Strukturbeschreibung Bedeutung erlangen, insofern (i) auf mögliche Pseudosymmetrien innerhalb der Kristallstruktur aufmerksam gemacht wird, und (ii) die Stellung der trigonalen ω -Phase als intermediäre Struktur verdeutlicht wird.⁹⁴

Über die Struktur der trigonalen ω -Phase können Beziehungen zwischen kubischen und hexagonalen Gittern hergestellt werden (Vereinbarkeit der Metrik), die – zumindest in drei Dimensionen – zwischen kubischen und hexagonalen Raumgruppen nicht existieren (Unvereinbarkeit der Symmetrie).⁹⁵

⁹⁴Die in der Tabelle enthaltene Information wurde der Seite *Crystal Lattice Structures*, <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/omega.html> (Abfrage am 4.4.2010) entnommen, die in jeglicher Hinsicht sehr informativ ist, was die Strukturchemie anorganischer Festkörper im allgemeinen und intermetallischer Phasen im besonderen betrifft.

⁹⁵In den Gruppe-Untergruppe Stammbäumen dreidimensionaler Raumgruppen gibt es, ausgehend von kubischen und hexagonalen Aristotypen, nur getrennte Zweige von Symmetriebeziehungen. In anderen Worten: Es

Tab. 100: Emulation höhersymmetrischer Gitter durch die Struktur der trigonalen ω -Phase MN_2 : $P\bar{3}m1$ (Nr. 164), $hP3$, M auf $1a$ (000), N auf $2d$ ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + \delta$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} - \delta$). Das hexagonale Gitter mit $c/a = \sqrt{3/2}$ entspricht hierbei Frank's „kubisch“-hexagonalem Gitter, FCHL (vgl. 19.5.2).

c/a	δ	Gitter
beliebig	0	hexagonale ω Phase
beliebig	1/6	trigonale ω Phase
$\sqrt{3/8} \approx 0,6124$	1/6	kubisch innen­zentriert (bcc)
$\sqrt{3/2} \approx 1,2247$	1/6	kubisch primitiv
$\sqrt{6} \approx 2,4495$	1/6	kubisch flächen­zentriert (fcc)
beliebig	1/2	hexagonal primitiv

Weiterführende Literatur zur ω -Phase Die ω -Phasen speziell der reinen oder dotierten Elemente Ti und Zr waren und sind Gegenstand verschiedener experimenteller und theoretischer Studien, was sich in der Menge der darüber publizierten Literatur widerspiegelt. Eine umfassende Darstellung der frühen Forschungsergebnisse bis zum Jahr 1982 gibt [532]. Daneben gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen, die in irgendeiner Form im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit von Interesse sind und deshalb an dieser Stelle in kompakter Form vorgestellt werden sollen:

- (i) das Vorkommen, die Struktur, der Bildungsmechanismus und die Morphologie der ω -Phase in Ti- und Zr-Legierungen, sowie die Auswirkungen der Präzipitation derselben in einer bcc -Matrix auf mechanische und supraleitende Eigenschaften resultierender Legierungen,^[529]
- (ii) die Mikrostruktur der ω -Phase einer Ti–Mo-Legierung, die sich im HRTEM durch das Vorliegen unterschiedlich orientierter Domänen der ω -Phase auszeichnet,^[543]
- (iii) die Phasenumwandlungen, die zur, zumeist metastabil erhaltenen, ω -Phase führen und die kristallographischen Orientierungsbeziehungen der jeweils an einer Umwandlung beteiligten Phasen,^[258, 530, 531, 536, 544]
- (iv) die kurzreichweitige Ordnung, die im Zusammenhang mit dem Phänomen der diffusen Streuung steht, ihr experimenteller Nachweis, sowie ihre theoretische Beschreibung und Modellierung,^[533, 537–542]
- (v) die elektronischen Mechanismen, die eine Stabilisierung der ω -Phase gegenüber der bcc -Anordnung begünstigen,^[535, 545, 546]
- (vi) die Gitterdynamik von kubisch innen­zentriert kristallisierenden Strukturen, sowie molekulardynamische Simulationen von schockwelleninduzierten Phasenumwandlungen der bcc -Struktur in die Struktur der ω -Phase,^[547–549]
- (vii) die Strukturgeometrie der ω -Phase als AlB_2 -Struktur mit speziellem hexagonalen Achsen­verhältnis, sowie das Vorkommen der ω -Phase im Cu–Zn-System.^[534, 550]

existieren keine Gruppe–Untergruppe Beziehungen vom kubischen ins hexagonale System, oder umgekehrt; die maximale Symmetrie *gemeinsamer* Untergruppen ist trigonal.

19.2 Kristallographische Eigenschaften der kommensurablen Überstruktur

Metrik und Symmetrie IrZn₃ kristallisiert in den azentrischen (chiralen) trigonalen Raumgruppen $P3_1$ (Nr. 144) und $P3_2$ (Nr. 145) mit Gitterabmessungen $a = 1118,03(6)–1110,4(4)$ pm und $c = 796,22(6)–803,6(3)$ pm. Die primitive hexagonale Elementarzelle umfasst 60 Atome, 20 davon bilden die asymmetrische Einheit und eine Formeleinheit ($hP60$, $Z = 3$). Die Flexibilität der Gitterparameter ist Ausdruck einer merklichen Phasenbreite. Die aus den verfeinerten Zusammensetzungen iridiumarmer und -reicher Einkristalle bestimmten Phasengrenzen umfassen das Intervall $0,238 \leq x_{\text{Ir}} \leq 0,264$ und darin eine Phase der exakten Zusammensetzung IrZn₃. Mikrobereichsanalysen der Kristalle mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) stimmen innerhalb einer Standardabweichung $\sigma(x_{\text{Ir}}) \approx 0,02$ mit den röntgenographisch bestimmten Edelmetallgehalten überein. Ursächlich für die Ausbildung des Homogenitätsgebietes ist die variable Mischbesetzung auf drei der sechs Iridiumlagen (M1 bis M3; vgl. Abb.).

Mikrokristalline Proben mit nominalen Zusammensetzungen $x_{\text{Ir}} = 0,24, 0,25$ sind einphasig, solche mit $x_{\text{Ir}} = 0,265$ enthalten IrZn₃ als Hauptphase (Massenanteil $> 0,9$, einzige Nebenphase Ir₇Zn₁₉, Rietveld-Analyse).

Bestimmung der Gitterparameter Die Gitterparameter des IrZn₃ wurden für unterschiedlich zusammengesetzte Proben, innerhalb und an den Grenzen des Homogenitätsgebietes sowie im Koexistenzgebiet mit der Ir-reicheren Nachbarphase Ir₇Zn₁₉ befindlichen, bestimmt. Die Bestimmungen erfolgten durch *Rietveld*-Verfeinerung der Beugungsdiagramme mikrokristalliner Pulver (Tab. 144) und an Einkristallen (Tab. 101).

Tab. 101: Am Vierkreisdiffraktometer bestimmte Gitterparameter des IrZn₃ für ausgesuchte Zusammensetzungen innerhalb und an der Ir-reichen Phasengrenze des Homogenitätsgebiets. Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Gitterkonstantenbestimmung siehe auch 102).

Probe	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	$2\theta_{\text{min}}/^\circ$	$2\theta_{\text{max}}/^\circ$	a/pm	c/pm	$V/10^6 \text{ pm}^3$
sk01	24,0	19,008	33,839	1117,2(1)	795,9(2)	860,3(3)
ir2	25,0	18,994	33,950	1114,0(2)	798,0(3)	857,7(4)
ir3	25,0	18,995	33,921	1114,7(1)	797,2(2)	858,0(3)
stw2	26,8	18,444	44,155	1110,4(4)	803,6(3)	858,1(5)

Um für die beschränkte Anzahl von 25 Reflexen eine möglichst homogene Verteilung im reziproken Raum zu erreichen, wurden die symmetrieäquivalenten Reflexe berücksichtigt, die sich im Fall des IrZn₃, mit der die Symmetrie des Beugungsbildes bestimmenden Laue-Gruppe $\bar{3}$, nach der Transformation

$$(h', k', l') = (h k l) \mathbf{M} \quad \mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = \bar{3}_{[001]} \quad (19.2.1)$$

ergeben. Die Unterschiede zwischen den in Tab. 102 wiedergegebenen Gitterparametern fallen insgesamt gering aus. Die für zwei, aus derselben Probe ausgewählten Kristallindividuen bestimmten

Tab. 102: Bestimmung der Gitterparameter des IrZn₃ an dessen Ir-reicher Phasengrenze an zwei verschiedenen, im Koexistenzgebiet zu Ir₇Zn₁₉ befindlichen, derselben Probe entstammenden Einkristallen unter Verwendung eines, mit Mo-K_α-Röntgenstrahlung arbeitenden Vierkreisdiffraktometers (CAD 4, Enraf-Nonius). Die Bestimmung erfolgte für Kristall 1 und Kristall 2, Reflexsatz 1 auf der Grundlage von 25 ausgewählten Basisstrukturreflexen. Für Kristall 2, Reflexsatz 2 erfolgte die Bestimmung anhand von insgesamt 25 Basis- und Überstrukturreflexen.

Probe	χ _{Ir} /%	Kristall	Reflexsatz	2θ _{min} /°	2θ _{max} /°	a/pm	c/pm	V/10 ⁶ pm ³
StW2	26,8	1		19,469	44,148	1110,6(2)	803,3(1)	858,1(2)
		2	1	19,476	44,157	1110,4(2)	803,8(1)	858,3(2)
		2	2	18,444	44,155	1110,4(4)	803,6(3)	858,1(5)

Gitterkonstanten sind annähernd gleich und die Berücksichtigung der stärksten Überstrukturreflexe in Reflexsatz 2 macht sich nur in etwa doppelt so großen Standardabweichungen bemerkbar. Die aus einer *Rietveld*-Verfeinerung an pulverförmig aufbereiteter, mikrokristalliner Substanz derselben Probe bestimmten Gitterparameter liegen mit $a = 1111,3(1)$ pm und $c = 803,5(1)$ pm im gleichen Bereich, vor allem, wenn man berücksichtigt, daß die angegebenen Standardabweichungen die methodisch bedingten Fehler typischerweise deutlich unterschätzen.

Bestimmung der Raumgruppe Die Bestimmung der Raumgruppe erfolgte zunächst routinemäßig mittels der XPrep-Software zur Datenreduktion anhand der Analyse der systematischen Auslöschungen. Es konnten keine integralen und zonalen Auslöschungen beobachtet werden, wohl aber serielle für alle Reflexe mit $l \neq 3n$, wie sie für die bei hexagonaler Metrik möglichen Schraubenachsen $3_2/$ zu erwarten sind. Die Entscheidung für die niedrigere Raumgruppensymmetrie $P3_2/P3_1$ ließ sich anhand des internen Residualwertes treffen, der für das hexagonale Raumgruppenpaar $P6_2/P6_4$ in allen Fällen etwa doppelt so hoch lag wie für das trigonale Paar $P3_2/P3_1$.

Abb. 170 zeigt die aus Flächendetektordaten rekonstruierten Schnitte $hk0$, $hk1$ und $h0l$, anhand derer die Bestimmung der Raumgruppe nachvollzogen werden kann.

So können Basis- und Überstrukturreflexe in einer Abbildung der $hk0$ -Ebene des reziproken Raumes eindeutig nach ihrer Intensität unterschieden werden. Dadurch kann die metrische Beziehung zwischen den Gitterparametern der Basiselementarzelle a^* und jenen der Überstrukturelementarzelle a'^* zu

$$a^* = \sqrt{7} a'^* \quad (19.2.2)$$

bestimmt werden. Für die realen Gitterparameter gilt der umgekehrte Zusammenhang

$$a' = \sqrt{7} a. \quad (19.2.3)$$

In der gleichen Ebene lassen sich vereinzelt zusätzliche Reflexe beobachten, die aufgrund ihrer Lage relativ zu intensitätsstarken Reflexen des Beugungsmusters auf den $\lambda/2$ -Effekt zurückzuführen sind, der für große und stark streuende Kristalle beobachtet werden kann,^[234] sich im vorliegenden Fall aber nicht störend auswirken dürfte.

In den Schichten $(0kl)$, $(h0l)$ findet man serielle Auslöschungen für alle Reflexe $00l$ mit $l \neq 3n$, entsprechend einer Schraubenachse mit einem Translationsanteil von $c/3$ (3_1 , 3_2 , 6_2 bzw. 6_4 Schraubenachse). Die Zahl möglicher Raumgruppen wird allerdings durch die Symmetrie des Beugungsbildes stark eingeschränkt; mit der trigonalen Lauegruppe $\bar{3}$ sind nur noch die zueinander enantiomorphen Gruppen $P3_1$ und $P3_2$ vereinbar. Dies wird in Schichten höherer Ordnung hkl mit $l \neq 0$ erkennbar. Exemplarisch hierfür ist in Abb. 170 die $hk1$ -Ebene gezeigt, in der nur trigonale Drehsymmetrie zu beobachten ist. Beispielsweise unterscheidet sich die Intensität der über die Operationen einer dreizähligen Drehachse symmetrieäquivalenten Reflexe $\bar{4}51 \cong \bar{1}\bar{4}1 \cong 5\bar{1}1$ erheblich von denen mit in der Ebene invertierten Miller-Indizes $4\bar{5}1 \cong 141 \cong \bar{5}11$; die für die Raumgruppe $P6_2/P6_4$ zu erwartende hexagonale Drehsymmetrie ist also gebrochen. Gleiches gilt beispielsweise für das Tripel $231 \cong \bar{5}21 \cong 3\bar{5}1$ symmetrieäquivalenter Reflexe und ihre Antipoden. Die Symmetrieäquivalenz dieser Reflexe kann leicht anhand der vierstelligen *Miller-Bravais*-Symbole verdeutlicht werden. Mit der Definition eines zusätzlichen, linear abhängigen Indexes

$$i = -(h + k) \quad (19.2.4)$$

ergeben sich die symmetrieäquivalenten Reflexe durch zyklische Vertauschung der hki -Indizes:

$$\begin{aligned} \bar{4}5\bar{1}1 &\leftrightarrow \bar{1}\bar{4}51 \leftrightarrow 5\bar{1}\bar{4}1 \\ hki &\leftrightarrow ihk \leftrightarrow kih \\ 23\bar{5}1 &\leftrightarrow \bar{5}231 \leftrightarrow 3\bar{5}21 \end{aligned} \quad (19.2.5)$$

Tatsächlich beobachtet man an Einkristallen überwiegend Inversionsverzwillingung mit nahezu identischen Anteilen der chiralen Zwillingsdomänen. Die Chiralität ist hierbei eine intrinsische Eigenschaft des kristallinen Zustandes, in welchem das IrZn_3 vorliegt, und geht aller Wahrscheinlichkeit nach beim Übergang der Phase in die Schmelze vollständig verloren. Im festen Zustand allerdings handelt es sich um eine Symmetrieeigenschaft, die unmittelbare Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften des IrZn_3 hat: so sollte man mit der geeigneten Methode^[551] in der Lage sein, die optische Aktivität dieser intermetallischen Phase zu bestimmen.

Strukturlösung und -verfeinerung Die Lösung der Kristallstruktur des IrZn_3 in der kommensurablen Näherungsstruktur gelang problemlos mittels Direkter Methoden. Die anschließende Verfeinerung des Strukturmodells mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome konvergierte zu niedrigen Residualwerten und insgesamt vernünftigen Gütefaktoren. Lediglich die stark elongierte Form eines einzigen Auslenkungsparameters gab an dieser Stelle einen Hinweis auf einen Fehler in der Beschreibung der tatsächlichen Elektronendichte durch das angenommene Strukturmodell. Die strukturechemische Auflösung der beobachteten Abweichungen gelang im folgenden durch die Annahme einer zweidimensional inkommensurablen Modulation (vgl. Abschnitt 21). Insgesamt wurden an neun unterschiedlichen Einkristallen aus fünf verschiedenen Proben Röntgenbeugungsexperimente und Einkristallstrukturanalysen durchgeführt (Tab. 103). Die Einzelheiten zu den technischen und kristallographischen Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tab. 103 und Tab. 104 zusammengefasst. Die Strukturdaten dreier unterschiedlich zusammengesetzter Kristalle enthält Tab. 105.

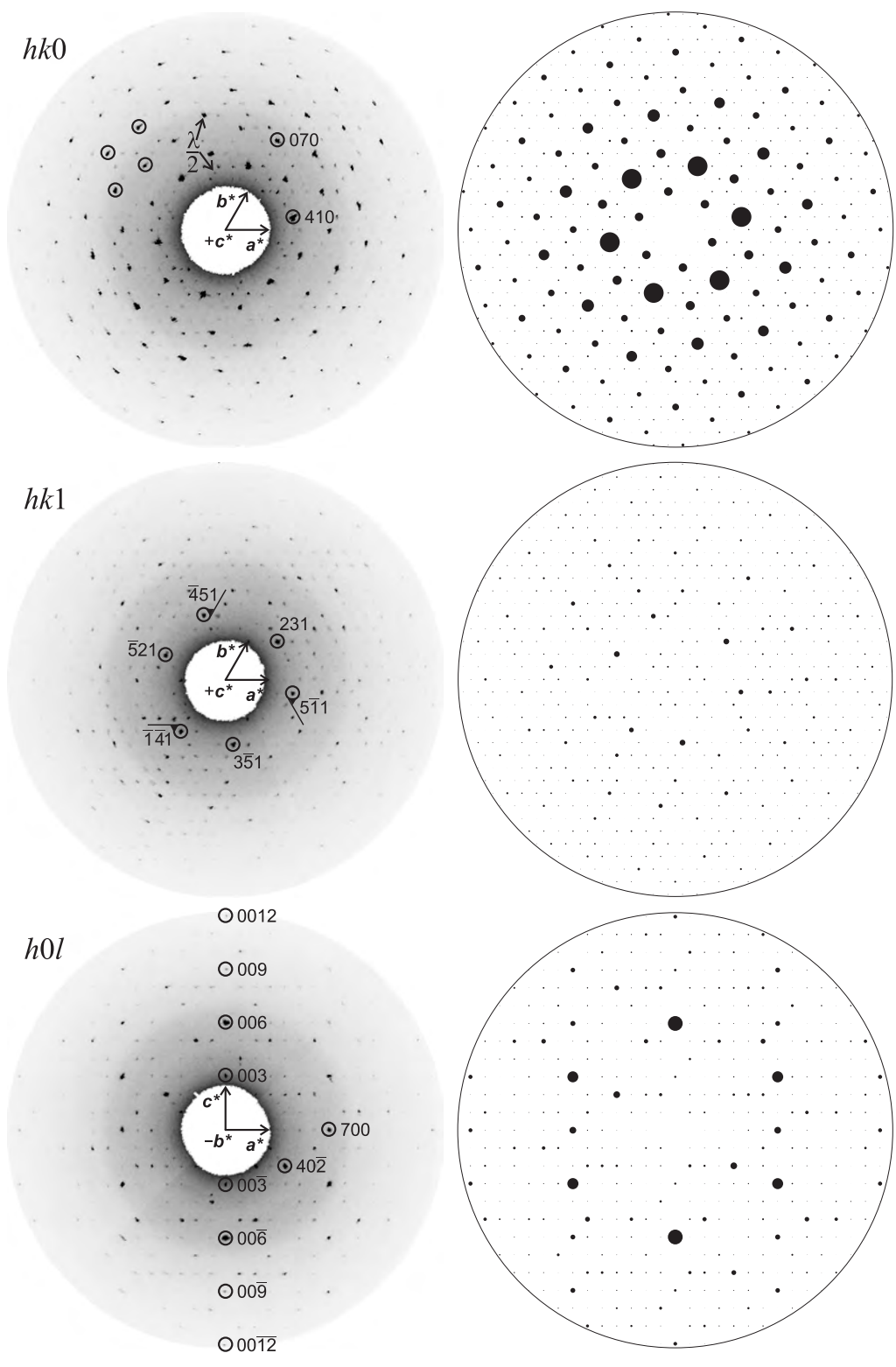


Abb. 170: Bestimmung von Metrik und Symmetrie des IrZn₃ aus rekonstruierten Schnitten des reziproken Raumes.

Tab. 103: Ausgewählte technische und kristallographische Daten von Einkristallstrukturanalysen an IrZn₃. * = aus IPDS-Daten; ** = Beobachtungskriterium: $F_o > 4\sigma(F_o)$. Die angegebenen Daten der Strukturverfeinerungen entsprechen der jeweils vorläufigen „Endverfeinerung“, die meist dann abgebrochen wurde, wenn alle wesentlichen Gütefaktoren als „hinreichend gut“ beurteilt wurden und keine wesentlichen Veränderungen der Struktur gegenüber endverfeinerten Referenzdatensätzen (Kristalle whsk1m, whir2m und whir3m; siehe Tab. 104.) festgestellt werden konnten. Die angegebenen Zahlenwerte dienen daher eher dem groben Überblick (auch hinsichtlich der schnellen Feststellung einer racemischen Verzwilligung), als das sie das bestmögliche Endresultat darstellen (hinsichtlich Genauigkeit der Gitterparameterbestimmung, optimaler Absorptionskorrektur, optimaler Erfassung der Intensitätsdaten, bestmöglicher Datenreduktion und -auswertung, sowie Strukturverfeinerung).

Datensatz:	sk1m	sk1m2	sk1mlt	sw12m	sw12m2	whir1m	whir2m	whir2m2	whir3m
<i>Datensammlung</i>									
$d(\text{Kristall-IP})/\text{mm}$	40	40	40	40	40	40	40	70	40
ϕ -Bereich/ $^\circ$	0–360	0–360	0–300	0–270	0–360	0–300	0–300	0–240	0–270
ϕ -Inkrement/ $^\circ$	2	2	1,2	1,8	1,5	1	1	1	1
Bildplattenanzahl	180	180	250	150	240	300	300	240	270
Belichtungszeit/min	9	14	9	6	8	10	8	12	9
Temperatur/K	293(2)	293(2)	150(4)	293(2)	193(3)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>Gitterparameter*</i>									
a/pm	1117,96(19)	1117,60(17)	1117,14(14)	1115,09(15)	1113,98(11)	1115,29(13)	1115,00(8)	1114,39(21)	1117,18(10)
c/pm	797,77(17)	797,49(13)	795,47(10)	800,40(11)	799,47(8)	800,74(12)	799,28(6)	799,81(12)	799,60(7)
$V/10^6 \text{ pm}^3$	863,5(3)	862,6(3)	859,7(2)	861,9(2)	859,2(2)	862,6(2)	860,6(1)	860,2(3)	864,3(1)
<i>Datenreduktion und Strukturverfeinerung</i>									
Gemessene Reflexe	11171	16565	14698	7079	15888	8973	13954	7116	17277
Integrierte Reflexe	22385	22360	21749	14088	22318	15812	17889	7267	16889
Erfasste Reflexe**	4282	4738	6330	3181	6435	3410	7251	3172	7149
Unabhängige Reflexe	4246	109	2854	4225	4236	4233	4182	–	4182
Verwendete Reflexe*	2284	1074	4242	2110	2896	2240	3345	–	3516
Parameter	185	84	185	185	186	84	83	–	184
Reflexe/Parameter	12,3	12,6	22,9	11,4	15,4	26,4	40,3	–	19,1
$R_{\text{int}}/\%$	15,38	9,61	12,71	15,45	19,05	10,18	17,17	–	10,52
$2\theta_{\text{max}}/^\circ$	65,99	39,92	65,97	66,53	65,78	65,61	65,55	–	65,42
$R(F)**$	5,93	7,88	4,97	8,42	7,49	6,39	10,43	–	5,73
$wR(F^2)**$	17,24	45,12	11,91	21,51	19,33	18,81	27,01	–	15,88
GOF	0,922	1,112	0,907	0,891	0,974	0,866	1,496	–	1,009
$\Delta\varrho_{\text{max}}$	5,68	8,73	5,95	5,10	6,38	9,83	15,92	–	4,47
$\Delta\varrho_{\text{min}}$	–4,57	–3,78	–5,19	–3,78	–6,67	–6,81	–11,61	–	–6,41
BASF	0,45(4)	–	0,49(2)	0,47(5)	0,47(4)	0,48(4)	–	–	0,49(2)

Tab. 104: Kristallographische und technische Daten der Einkristallstrukturanalysen des IrZn₃.

Kristall	whsk1m	whir2m	whir3m
Chemische Formel	Ir _{4,75} Zn _{15,25}	Ir _{4,97} Zn _{15,03}	Ir _{5,01} Zn _{14,99}
$\chi_{\text{Ir}}/\%$	23,75	24,85	25,05
Kristallsystem; Raumgruppentyp; Z	trigonal; $P\bar{3}_2$ (Nr. 145); 3		
Pearson Symbol	$hP\ 60$		
a (pm) ^[a]	1118,03(6)	1114,70(10)	1113,93(9)
c (pm)	796,22(6)	797,3(3)	800,89(6)
V (10 ⁶ pm ³)	861,93(9)	858,0(3)	860,64(12)
Molmasse/g mol ⁻¹	1916,18	1941,55	1966,92
ρ_X (g cm ⁻³)	11,075	11,273	11,385
μ (mm ⁻¹)	86,302	88,605	90,229
Kristallfarbe/-glanz	silberfarben, metallisch glänzend		
Kristallform/-habitus	polyedrisch, prismatischer Habitus		
Kristallgröße (mm ³)	0,06 × 0,07 × 0,09	0,04 × 0,08 × 0,11	0,05 × 0,07 × 0,10
Diffraktometer; Strahlung; Monochromator; T/K	IPDS (Stoe & Cie.); Mo-K α ; Graphit; 293(2)		
Abstand Kristall-IP/mm; Belichtungszeit/min	40; 9	40; 9	40; 8
$\phi_{\text{min}} - \phi_{\text{max}}/^\circ$; $\Delta\phi/^\circ$	0-360; 2	0-270; 1	0-300; 1
Miller-Index Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-12 \leq l \leq 12$	$-16 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-12 \leq l \leq 12$	$-17 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 16$ $-12 \leq l \leq 12$
Anzahl gemessener Reflexe	22218	16865	17859
Vollständigkeit des Datensatzes; $2\theta_{\text{max}}/^\circ$	98,7; 65, 93	99,4; 65, 93	98,6; 65, 98
Datenreduktion	IPDS-Software ^[238] , X-RED ^[239]		
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallflächenindizierung, X-SHAPE ^[240]		
min./max. Transmission	0,0156/0, 1004	0,0224/0, 1174	0,0201/0, 0975
Anzahl unabhängiger Reflexe nach Mittelung; R_{int}	4245; 0,1211	4246; 0,0616	4236; 0,0714
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97; ^[241])		
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix (SHELXL-97; ^[241])		
Anzahl verwendter Reflexe	4245	4246	4236
davon beobachtet ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	2331	3154	2974
Anzahl Parameter	185	185	185
$R_1(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0508	0,0385	0,0383
$R_1(F)$ (alle Daten)	0,1125	0,0581	0,0635
Gewichtungsfaktor	0,0474	0,0504	0,0359
$wR_2(F^2)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0963	0,0901	0,0769
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0,1263	0,0975	0,0845
Goodness of Fit (F^2)	0,916	0,924	0,889
Parameter der absoluten Struktur x	0,48(4)	0,483(19)	0,51(2)
Extinktionskoeffizient	0,00044(4)	0,00024(4)	0,00032(3)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}/\Delta\rho_{\text{max.}}$ (10 ⁻⁶ e pm ⁻³)	-4,122/4, 506	-2,533/2.838	-3,757/2.630

Tab. 105: Strukturdaten des IrZn₃ in der kommensurablen Näherungsstruktur mit ($\sqrt{7}a_\omega \times \sqrt{7}a_\omega \times 3c_\omega$)-Metrik. Von oben nach unten sind die Strukturdaten der Kristalle whsk1m, whir3m und whir2m angegeben. Alle Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen $3a : x, y, z$. * = fixiert; ** = f_{Ir} ($f_{\text{Zn}} = 1 - f_{\text{Ir}}$).

Atom	x	y	z	f	$U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$
M1	0,0026(3)	0,9878(2)	0*	0,768(19)**	101(6)
M2	0,1402(2)	0,4375(2)	0,9873(3)	0,956(18)**	68(5)
M3	0,2689(5)	0,8535(6)	0,0043(9)	0,026(14)**	76(13)
Ir4	0,43278(17)	0,28213(18)	0,9833(4)	1	56(4)
Ir5	0,5754(2)	0,7173(2)	0,0164(3)	1	65(4)
Ir6	0,71018(19)	0,15052(18)	0,0163(4)	1	65(4)
Zn7	0,8680(5)	0,5744(5)	0,9983(13)	1	89(7)
Zn11	0,0586(5)	0,8221(5)	0,2017(10)	1	121(10)
Zn21	0,1025(6)	0,6151(5)	0,1952(9)	1	114(11)
Zn40	0,3002(7)	0,3727(8)	0,1644(8)	1	298(13)
Zn31	0,2301(5)	0,0985(6)	0,1762(8)	1	201(10)
Zn32	0,3388(5)	0,6347(6)	0,1693(8)	1	159(11)
Zn22	0,4604(6)	0,0960(5)	0,1669(9)	1	112(10)
Zn12	0,5139(5)	0,8993(5)	0,1441(10)	1	98(10)
Zn33	0,5801(7)	0,5142(5)	0,1668(8)	1	146(10)
Zn23	0,6632(6)	0,3405(5)	0,1626(9)	1	100(10)
Zn13	0,7757(6)	0,9692(6)	0,1361(10)	1	138(11)
Zn14	0,8049(6)	0,7537(6)	0,1652(9)	1	119(10)
Zn24	0,9084(6)	0,3688(6)	0,1728(9)	1	124(10)
Zn34	0,0121(6)	0,2058(4)	0,1546(8)	1	167(10)
M1	0,00236(11)	0,98787(10)	0*	0,811(8)**	82(3)
M2	0,14062(9)	0,43812(9)	0,98834(16)	0,949(9)**	63(3)
M3	0,26981(19)	0,8516(2)	0,0050(3)	0,206(8)**	107(6)
Ir4	0,43355(8)	0,28346(8)	0,9826(2)	1	57(2)
Ir5	0,57500(11)	0,71677(11)	0,01478(16)	1	66(2)
Ir6	0,70970(8)	0,14976(8)	0,01618(19)	1	55(2)
Zn7	0,8668(2)	0,5747(2)	0,9994(7)	1	91(4)
Zn11	0,0596(2)	0,8238(2)	0,1989(6)	1	129(6)
Zn21	0,1024(2)	0,6157(2)	0,1933(6)	1	122(6)
Zn40	0,3002(3)	0,3724(4)	0,1648(5)	1	309(7)
Zn31	0,2292(2)	0,0983(3)	0,1744(4)	1	208(5)
Zn32	0,3398(2)	0,6341(3)	0,1695(5)	1	165(5)
Zn22	0,4583(3)	0,0954(2)	0,1650(5)	1	121(5)
Zn12	0,5147(2)	0,8994(2)	0,1445(5)	1	86(5)
Zn33	0,5796(3)	0,5146(2)	0,1671(4)	1	162(5)
Zn23	0,6628(2)	0,3389(2)	0,1619(4)	1	73(5)
Zn13	0,7750(3)	0,9683(3)	0,1370(5)	1	118(5)
Zn14	0,8058(2)	0,7551(3)	0,1656(5)	1	102(5)
Zn24	0,9077(3)	0,3686(3)	0,1713(5)	1	116(5)
Zn34	0,0110(3)	0,2046(2)	0,1545(5)	1	176(5)
M1	0,00230(13)	0,98822(12)	0*	0,804(10)**	68(3)
M2	0,14038(10)	0,43778(10)	0,98858(17)	0,928(10)**	53(3)
M3	0,2701(2)	0,8514(2)	0,0047(3)	0,270(8)**	105(5)
Ir4	0,43348(9)	0,28357(10)	0,9828(2)	1	50(2)
Ir5	0,57526(13)	0,71636(13)	0,01431(17)	1	57(2)
Ir6	0,71000(10)	0,14977(9)	0,0163(2)	1	43(2)
Zn7	0,8669(3)	0,5748(3)	0,9978(8)	1	74(4)
Zn11	0,0591(3)	0,8236(3)	0,1980(6)	1	108(6)
Zn21	0,1028(3)	0,6161(3)	0,1931(6)	1	122(7)
Zn40	0,3005(4)	0,3732(5)	0,1655(5)	1	335(8)
Zn31	0,2291(3)	0,0985(4)	0,1741(5)	1	229(7)
Zn32	0,3400(3)	0,6345(4)	0,1699(5)	1	172(6)
Zn22	0,4587(3)	0,0954(3)	0,1651(5)	1	115(6)
Zn12	0,5146(3)	0,8992(3)	0,1448(6)	1	93(6)
Zn33	0,5792(4)	0,5145(3)	0,1685(5)	1	177(6)
Zn23	0,6624(3)	0,3391(3)	0,1629(5)	1	78(5)
Zn13	0,7741(3)	0,9669(3)	0,1380(6)	1	115(6)
Zn14	0,8047(3)	0,7544(3)	0,1662(5)	1	103(6)
Zn24	0,9077(3)	0,3690(3)	0,1723(5)	1	97(5)
Zn34	0,0100(4)	0,2040(3)	0,1556(5)	1	171(5)

19.2.1 Chirale intermetallische Phasen

$P3_1$ und $P3_2$ repräsentieren eines der elf enantiomorphen Paare chiraler Raumgruppentypen, die sich bei gleicher Anzahl und Anordnung der Symmetrieelemente nur durch die entgegengesetzte Händigkeit der Schraubenachsen unterscheiden.^[552] Infragekommende Schraubenachsen sind (paarweise zusammengefasst):

$$3_1 / 3_2, \quad 4_1 / 4_3, \quad 6_1(3_1) / 6_5(3_2), \quad 6_2(3_2) / 6_4(3_1), \quad (19.2.6)$$

wobei die Schreibweise $6_2(3_2)$ andeuten soll, daß die mit der Schraubenachse 3_2 verbundenen Symmetrieelemente eine Untermenge zu denen der Schraubenachse 6_2 bilden (Abb. 171). In Kombination mit erlaubten Gittertranslationen und möglichen weiteren Drehachsen ergeben sich die in Tabelle 106 aufgeführten Raumgruppentypen.

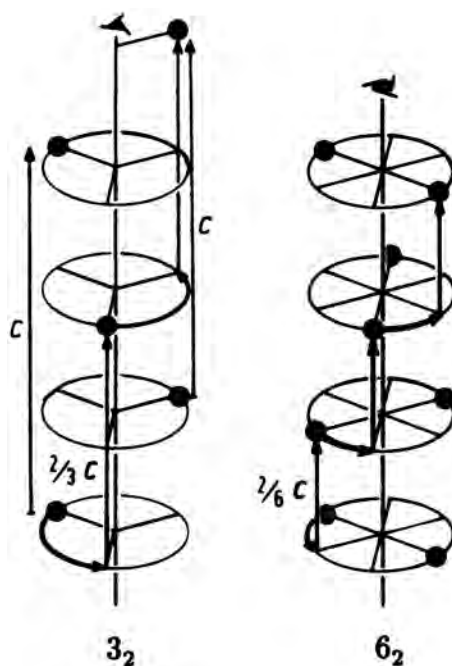


Abb. 171: (in angepasster Darstellung entnommen aus [282]). Darstellung der auf einen Punkt \bullet wirkenden Symmetrieelemente einer 3_2 - bzw. 6_2 -Schraubenachse (Bildsymbole: 3_2 , 6_2). Die Wirkung der Symmetrieelemente einer 6_2 -Schraubenachse ist nicht zu unterscheiden von der einer Kombination aus zweizähliger Drehachse 2 und Schraubenachse 3_2 , beide Symmetrieelemente also notwendigerweise mit der 6_2 -Schraubenachse koexistieren. Dementsprechend bleibt die 3_2 -Schraubenachse erhalten, wenn die zweizählige Drehachse im Verlauf einer Symmetriereduktion entfernt wird, und umgekehrt.

Die elf chiralen Raumgruppenpaare sind hierbei von der sie enthaltenden, insgesamt aber umfassenderen Menge der 65 *Sohncke*-Raumgruppen zu unterscheiden, in denen chirale Moleküle kristallisieren können, insofern die Chiralität im ersten Fall eine intrinsische Eigenschaft der Raumgruppe ist und unabhängig vom Inhalt der Elementarzelle hinreicht, um im kristallinen Zustand typische Eigenschaften chiraler Substanzen, z.B. optische Aktivität, zu induzieren. Hingegen erlaubt eine der nichtchiralen *Sohncke*-Raumgruppen zwar die Präsenz chiraler Moleküle, allerdings nur in Form eines im Kristall vorliegenden Racemats, d.h. in diesen Raumgruppen existieren Symmetrieelemente, die ein Enantiomer in sein Spiegelbild überführen. Dies ist wiederum bei den chiralen Raumgruppen definitionsgemäß ausgeschlossen.

Eine Übersicht zum Vorkommen chiraler intermetallischer Phasen gibt Tabelle 106. Die Auflistung ist nach den elf enantiomorphen Paaren chiraler Raumgruppentypen geordnet, von denen sich drei Paare auf das tetragonale, drei auf das trigonale, vier auf das hexagonale und eines auf das kubische Kristallsystem aufteilen. Der untersuchte Datensatz^[225] umfasst in 149 986 Einträgen die kristallographischen Daten von etwa 78 971 anorganischen Verbindungen, im Sinne unterscheidbarer chemischer Summenformeln. Im Durchschnitt ist also jede Verbindung durch etwa zwei Einträge repräsentiert, wobei berücksichtigt werden muß, daß eine relativ kleine Gruppe einzelner Phasen, z.B. Quarz, erheblich häufiger Gegenstand struktureller Charakterisierungen gewesen ist. Die Gesamtzahl an erfassten Strukturtypen beträgt 18 420. Bezüglich der Verbindungsklassen enthält der Datensatz 32 261 Einträge zu intermetallischen Phasen bzw. 47 627, wenn dazu die 4 042 Einträge zu Boriden, 5 929 zu Siliciden, 1 855 zu Arseniden und 3 540 zu Telluriden berücksichtigt werden. Aufgrund der vorgenommenen Standardisierung der Kristallstrukturdaten, die eine Einschränkung der enantiomorphen Raumgruppen auf jene mit dem niedrigsten Index der jeweiligen Schraubenachse vornimmt, werden in Tab. 106 die enantiomorphen Raumgruppenpaare nicht gesondert unterschieden.

Tab. 106: Vorkommen chiraler intermetallischer Phasen, geordnet nach den elf enantiomorphen Paaren chiraler Raumgruppentypen und mit einer Auswahl repräsentativer Strukturtypen. [225]

Enantiomorphe Paare chiraler Raumgruppentypen (Nr.)	N_{Inorg}	Anzahl			Ausgewählte Strukturtypen
		N_{IM}	$N_{\text{IM}'}$	N_{ST}	
$P 4_1$ (76) / $P 4_3$ (78)	40	7	6	3	Cs_4Ge_9 (<i>tP</i> 208), B (<i>tP</i> 196)
$P 4_122$ (91) / $P 4_322$ (95)	47	–	–	–	ThBC (<i>tP</i> 24)
$P 4_12_12$ (92) / $P 4_32_12$ (96)	343	79	36	10	Y_3Ni_2 (<i>tP</i> 80), Zr_5Si_4 (<i>tP</i> 36), AlB_{12} (<i>tP</i> 216), Ge (<i>tP</i> 12), H_2O (<i>tP</i> 60, Eis IX), ZnP_2 (<i>tP</i> 24), SiO_2 (2×: <i>tP</i> 12, Christobalit; <i>tP</i> 36 Keatit)
$P 3_1$ (144) / $P 3_2$ (145)	79	2	1	1	IrZn_3 (<i>hP</i> 60), B_2O_3 (<i>hP</i> 15), $\text{Se}_{0,44}\text{S}_{0,56}$ (<i>hP</i> 18)
$P 3_112$ (151) / $P 3_212$ (153)	54	2	2	2	LuNi_4 (<i>hP</i> 45), CrCl_3 (<i>hP</i> 24)
$P 3_121$ (152) / $P 3_221$ (154)	431	30	16	8	Pr (<i>hP</i> 6), IrGe_4 (<i>hP</i> 15), $\text{Pd}_{13}\text{Sn}_9$ (<i>hP</i> 66), CdTe (<i>hP</i> 6), Se (<i>hP</i> 3), SiO_2 (<i>hP</i> 9, Tiefquarz)
$P 6_1$ (169) / $P 6_5$ (170)	56	–	–	–	In_2Se_3 (<i>hP</i> 30)
$P 6_122$ (178) / $P 6_522$ (179)	31	3	2	1	Zr_5Ir_3 (<i>hP</i> 48), AuF_3 (<i>hP</i> 24)
$P 6_2$ (171) / $P 6_4$ (172)	6	2	1	1	$\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ (<i>hP</i> 60),
$P 6_222$ (180) / $P 6_422$ (181)	293	158	56	4	CrSi_2 (<i>hP</i> 9), Mg_2Ni (<i>hP</i> 18), SiO_2 (<i>hP</i> 9, Hochquarz)
$P 4_132$ (213) / $P 4_332$ (212)	288	76	52	14	Mn (<i>cP</i> 20), RuZn_6 (<i>cP</i> 252), Ru_2Mg_3 (<i>cP</i> 20), A_6Tt_{25} (<i>cP</i> 124), A_8Tt_{25} (<i>cP</i> 136), SrSi_2 (<i>cP</i> 12)
ΣN_i	1 668	359	172	44	

Die Aufteilung auf die enantiomorphen Raumgruppen berücksichtigt zunächst die Gesamtzahl N_{Inorg} an Einträgen, sowie die Gesamtzahl N_{IM} bezogen auf die Datensatz-Merkmale „Intermetallische Phasen“, „Boride“, „Silicide“, „Arsenide“ und „Telluride“, die alle im Rahmen dieser Arbeit als intermetallische Phasen betrachtet werden. Die den Zahlen N_{IM} jeweils entsprechende Auswahl an Einträgen für die enantiomorphen Raumgruppen wurde zusätzlich korrigiert, und zwar um:

- (i) im Sinne der Definition intermetallischer Phasen *falsch zugeordnete Einträge*, die ebenso wie

- (ii) *Strukturen ohne zugewiesenen Strukturtyp* in der korrigierten Zählung *unberücksichtigt* bleiben, sowie um
- (iii) *Mehrfachbestimmungen einer Struktur* bei gleicher Summenformel, oder wenn bei ungleicher Summenformel die gleiche Elementkombination und im Prinzip gleiche Gitterparameter vorlagen, die in die korrigierte Zählung jeweils nur *einmal* eingingen.

Korrekturen der Art (i) wurden bereits bei der Anzahl N_{IM} intermetallischer Phasen berücksichtigt, Korrekturen der Arten (ii) und (iii) bei der Anzahl $N_{\text{IM}}(N_{\text{ST}})$ intermetallischer Phasen (Strukturtypen). Die Korrekturen erfassen nicht solche Phasen, bei denen eine Bestimmung aller Atome nicht möglich war, die sich daher von der vollbesetzten Struktur in ihrem *Pearson*-Symbol nicht unterscheiden und so den Anschein einer polytypen Phase erwecken. Einige statistische Kennzahlen sind in Tab. 107 zusammengefasst.

Tab. 107: Statistische Ergebnisse zur Anzahl der Kristallstrukturen, die in chiralen Raumgruppen kristallisieren (unkorrigierte Werte).

Auswahlkriterium	Gesamtanzahl		davon chiral	
Anorganische Phasen	N_{InorgP}	149 986	$N_{\text{InorgP,chir}}$	1668
Anorganische Strukturtypen	N_{InorgST}	18 420	$N_{\text{InorgST,chir}}$	286
Intermetallische Phasen	N_{IntMetP}	47 627	$N_{\text{IntMetP,chir}}$	363
Intermetallische Strukturtypen	N_{IntMetST}	2 550	$N_{\text{IntMetST,chir}}$	45

Hieraus lassen sich entsprechenden prozentuale Anteile bilden:

$$\begin{aligned} \frac{N_{\text{IntMetP}}}{N_{\text{InorgP}}} &= 31,75\% & \frac{N_{\text{InorgP,chir}}}{N_{\text{InorgP}}} &= 1,11\% & \frac{N_{\text{IntMetP,chir}}}{N_{\text{IntMetP}}} &= 0,76\% \\ \frac{N_{\text{IntMetST}}}{N_{\text{InorgST}}} &= 13,84\% & \frac{N_{\text{InorgST,chir}}}{N_{\text{InorgST}}} &= 1,55\% & \frac{N_{\text{IntMetST,chir}}}{N_{\text{IntMetST}}} &= 1,76\% \end{aligned}$$

Demnach machen chirale intermetallische Phasen nur etwa ein Prozent aller intermetallischen Phasen aus, und diese stellen nur etwa ein Drittel aller in der Datenbank gelisteten anorganischen Festkörperstrukturen (diese Anteile können natürlich nur die Verhältnisse für strukturell aufgeklärte Phasen wiedergeben).

Eine Klassifikation enantiomorpher, kristallographischer Gruppen in höherdimensionalen Räumen gibt [94]. Die Zusammenstellung enthält Erkenntnisse für Räume bis einschließlich der Dimension $d = 6$, mit einer zusammenfassenden Darstellung der Resultate bis zur dritten Dimension.

19.3 Zur Strukturverwandtschaft $\text{IrZn}_3 \Leftrightarrow \text{Co}_2\text{Zn}_{15}$

Bereits ohne genauere Kenntnis der Struktur sind die bis hierhin erwähnten kristallographischen Daten bereits ausreichend, um auf Grundlage der berichteten Strukturen von in den Raumgruppen $P3_1$ bzw. $P3_2$ kristallisierenden Phasen zu folgern, daß IrZn_3 eine, einen eigenen Strukturtyp

definierende Phase ist.⁹⁶ Wie Tab. 107 belegt, kristallisieren weniger als zwei Prozent der etwa 2500 für binäre, ternäre und quaternäre intermetallische Phasen beschriebenen Strukturtypen in einer chiralen Raumgruppe. Unter diesen zeichnet sich der δ - $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ -Typ durch enge metrische und strukturelle Verwandtschaft zum IrZn_3 -Typ aus. Bevor das Augenmerk in der Strukturbeschreibung ganz auf die Phase IrZn_3 gelenkt werden soll, erscheint es z. T. hilfreich, zunächst einige Worte zur artverwandten Kristallstruktur von $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ zu verlieren.

Kristalle des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ Im Gegensatz zum IrZn_3 lassen sich von der Zn-reicheren Phase $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ idiomorphe Kristalle in Form von hexagonalen Prismen erhalten. Diese liegen z. T. in der Legierungsmatrix eingebettet vor (vgl. Abb. 36), aber auch als frei gewachsene Individuen (Abb. 172).

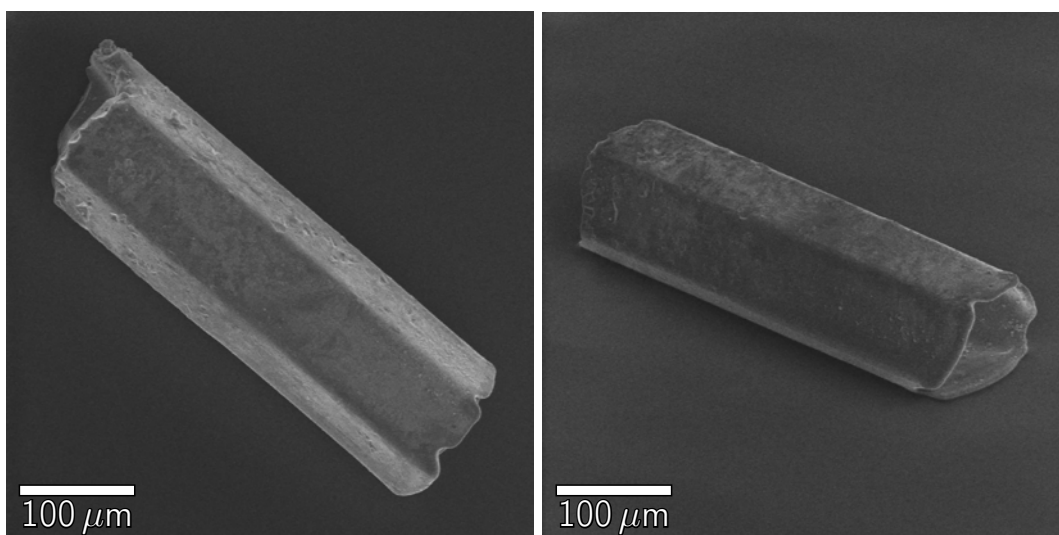


Abb. 172: Rasterelektronenmikroskopisches Bild eines hexagonal prismatischen Einkristalls des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ in der Aufsicht (links) und derselbe Kristall um 60° gegen den Betrachter gekippt (rechts).

Die am Vierkreisdiffraktometer bestimmten Gitterparameter des in Abb. 172 gezeigten Kristalls sind $a = 1125,3(1)$ pm, $c = 772,0(1)$ pm, $V = 846,5(2) \times 10^6$ pm³ ($2\theta_{\min} = 25,579^\circ$, $2\theta_{\max} = 52,438^\circ$). Der Vergleich mit den Gitterparametern des IrZn_3 (Abschnitt 19.2 und Tab. 101) zeigt, daß eine direkte metrische Beziehung zwischen beiden Kristallstrukturen besteht (bis auf Unterschiede, die sich zwanglos durch die veränderte Zusammensetzung begründen lassen). Daneben besitzen beide Phasen dasselbe *Pearson* Symbol (*hP* 60). Die kristallographischen und technischen Daten der Einkristallstrukturanalyse an dem in Abb. 172 abgebildeten Kristall enthält Tab. 108, die Strukturdaten sind in Tab. 109 und Tab. 110 zusammengefasst.

⁹⁶Von den in Tab. 106 aufgelisteten, in einer chiralen Raumgruppe kristallisierenden anorganischen Verbindungen entfallen nur etwa 5% (79 Einträge) auf das Raumgruppenpaar $P3_1/P3_2$, von denen nur eine weitere Phase, das metallreiche Silicid $\text{Li}_7\text{Cu}_7\text{Si}_5$, als intermetallische Phase im Sinne der in Abschnitt 1.1 getroffenen Definition bezeichnet werden kann. Dieses besitzt allerdings eine ungleich größeres Elementarzellvolumen, was sich im *Pearson*-Symbol *hP* 171 ausdrückt. Alle weiteren aufgelisteten, nicht-intermetallischen Phasen besitzen gleichfalls abweichende Elementarzellabmessungen $\leq hP$ 48 oder $\geq hP$ 69 ($\text{IrZn}_3 = hP$ 60).

19.3.1 Die Strukturen des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 als hexagonale Stabpackung von Polyederdoppelhelices

Doppelhelixstruktur des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ Die Kristallstruktur von $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ wird in der chiralen hexagonalen Raumgruppe $P6_2$ mit $a = 1129,2(2)$ pm und $c = 775,0(1)$ pm (*Pearson* Symbol $hP60$) in eleganter Weise durch eine aus spitzenverknüpften Ikosaedern gebildete Polyederdoppelhelix beschrieben.^[378] Die Helizes als fundamentale Baueinheiten sind nach dem Motiv einer hexagonalen Stabpackung^[158] allseits kondensiert und erzeugen ein komplexes räumliches Netzwerk. Vollständig durch Atome der Majoritätskomponente Zn aufgebaut, sind darin sämtliche Atome der Minoritätskomponente Co dispergiert.

Im Einzelnen winden sich Co-zentrierte, eckenverknüpfte Ikosaeder in Form einer Doppelhelix entlang $[001]$ um den Ursprung. Die Co-Atome besetzen hierbei eine allgemeine Lage (*Wyckoff* Symbol $6c$). Die Ikosaeder erfassen sämtliche Atome der Majoritätskomponente Zink. Zugleich wird durch die Atome des Polyederdoppelstrangs eine hexagonal antiprismatische Koordinationssphäre um eine weitere Punktlage geschaffen (*Wyckoff* Symbol $3a$). Diese ist infolge Fehlordnung mit Co/Zn gemischtbesetzt (Besetzungsfaktor $f_{\text{Co}} = 0,42(6)$; die mitgeteilten Ergebnisse der Strukturverfeinerung an Röntgeneinkristall- und Neutronenpulverdaten lassen keinen Schluß auf ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet zu). Die eindimensional unendlich ausgedehnte helikale Baueinheit erfüllt nach dem Motiv einer hexagonalen Stabpackung allseits kondensiert den Raum.

Doppelhelixstruktur des IrZn_3 Eine analoge Beschreibung für IrZn_3 liefert eine alternierend aus Ikosaedern und Koordinationszahl 13 Polyedern ecken- und kantenverknüpfte Doppelhelix um einen Kern aus sich durchdringenden Ikosaedern (= zentrierten, flächenverknüpften, pentagonalen Antiprismen; Abb. 173).

Reguläre Polyederhelices Die in der Kristallstruktur des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ ^[378] vorgefundene Doppelhelix aus Ikosaedern ist ein Beispiel einer regulären Polyederhelix. Eine solche Helix wird aus einem Motiv flächenverknüpfter regulärer Polyeder (platonischer Körper) durch die Wirkung einer Schraubenachse erzeugt. Eine Übersicht über die acht möglichen regulären Polyederhelices gibt [390]. Die einfachste dieser helikalen Strukturen, die reguläre Polyederhelix aus Tetraedern (*Boerdijk-Coxeter* Helix, *BC*-Helix, Tetrahelix), ist ein Beispiel für eine intrinsisch aperiodische Struktur, einen eindimensionalen Quasikristall.^[388, 395]

Tab. 108: Kristallographische und technische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$.

Probe	co2zn15
Chemische Formel	$\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$
Kristallographische Formel (Formeleinheit)	$\text{Co}_{2,42}\text{Zn}_{17,58}$
$\chi_{\text{Co}}/\%$	12,1
Molmasse/ g mol^{-1}	1288,08
Kristallsystem, Raumgruppentyp, <i>Pearson</i> -Symbol	hexagonal, $P6_2$ (Nr. 171), $hP60$
Z	3
a/pm	1125,3(1)
c/pm	772,0(1)
$V/10^6 \text{ pm}^3$	846,61(15)
Röntgenographische Dichte $\rho_X/\text{g cm}^{-3}$	7,579
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	39,564
Kristallfarbe, -glanz	silberfarben, metallisch
Kristallform, -habitus	hexagonal prismatisch
Kristallabmessungen/ mm^3	$0,09 \times 0,14 \times 0,45$
Diffraktometer	IPDS (Stoe & Cie.)
Strahlung	Mo- $K\alpha$
Monochromator	Graphit
T/K	293(3)
Abstand Kristall-IP/ mm	40
$\phi_{\text{min}} - \phi_{\text{max}}/^\circ$	0-260
$\Delta\phi/^\circ$	1
Belichtungszeit/ min	12
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}/^\circ$	8,36-65,25
Miller Index Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-16 \leq k \leq 17$ $-10 \leq l \leq 10$
Anzahl gemessener Reflexe	15888
Vollständigkeit des Datensatzes	91,9
Datenreduktion	IPDS-Software, ^[238] X-RED, ^[239] X-SHAPE ^[240]
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallflächenindizierung
min/max Transmission	0,1684 / 0,3776
Anzahl unabhängiger Reflexe nach Mittelung	1882
R_{int}	0,0855
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97) ^[241]
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix (SHELXL-97) ^[241]
Anzahl verwendeter Reflexe	1882
davon beobachtet ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	1744
Anzahl Parameter	94
$R_1(F)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0322
$R_1(F)$ (alle Daten)	0,0356
Gewichtungsfaktor	0,0494
$wR_2(F^2)$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,0668
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0,0691
Goodness of Fit (F^2)	1,026
Absolute Struktur Parameter x	0,52(7)
Extinktionskoeffizient	0,0012(3)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min.}}/\Delta\rho_{\text{max.}}$ ($10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$)	-1,275 / 1,241

Tab. 109: Kristallstrukturdaten des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ (whco2zn15). Raumgruppe: $P6_2$, $a = 1125,3(1)$ pm, $c = 772,0(1)$ pm; *Pearson*-Symbol: $hP60$. Für eine Abbildung des verwendeten Einkristalls siehe Abb. 172. Neben den experimentell bestimmten Ortskoordinaten x, y, z der Atome einer asymmetrischen Einheit sind auch die jeweiligen Idealkoordinaten x_i, y_i, z_i angegeben. Ergänzend sind zu jeder Atomlage das Lagensymbol nach Abb. 182, sowie im Hinblick auf eine Beschreibung als primäre und sekundäre Netze die Vertexkonfiguration K_v und die graphentheoretische Distanz zur Defektstelle d_G angegeben. Erläuterungen zur Art dieser Kenngrößen und zur Benennung der Atome geben die späteren Abschnitte dieses Kapitels. Legende: ^a z -Parameter fixiert; ^b Besetzungsfaktor f_{Co} , Besetzungsfaktor $f_{\text{Zn}} = 1 - f_{\text{Co}}$; U_{eq} in 10^4 pm².

Atom	Lage	K_v	d_G	x_i	y_i	z_i	x	y	z	f	U_{eq}	
M1	A	3a	3 ⁶	–	0	0	0	0	0,0000 ^a	0,38(3) ^b	93(2)	
Zn2	D	6c	3 ⁶	–	0,142857	0,428571	0	0,11371(6)	0,42720(6)	0,0054(3)	1	94(1)
Zn3	G	6c	3 ⁶	–	0,285714	0,857142	0	0,26812(6)	0,84417(6)	0,0104(3)	1	84(2)
Co4	M	6c	3 ⁶	–	0,571428	0,714285	0	0,57551(6)	0,71516(7)	0,0035(3)	1	34(1)
Zn11	b	6c	6 ³	2	0,047619	0,809523	0,16	0,02806(6)	0,81004(6)	0,1792(3)	1	131(1)
Zn12	c	6c	6 ³	2	0,095238	0,619047	0,16	0,10853(6)	0,62530(6)	0,2078(3)	1	83(2)
Zn31	e	6c	56 ²	1	0,190476	0,238096	0,16	0,24288(6)	0,31218(7)	0,1669(3)	1	130(1)
Zn32	h	6c	56 ²	1	0,3	0,6	0,16	0,33886(5)	0,61702(6)	0,1677(3)	1	97(1)
Zn40	in	3b	5656	0	0,5	0,5	0,16	0,5	0,5	0,1708(3)	1	103(2)
Zn21	l	6c	56 ²	2	0,523809	0,904761	0,16	0,51748(6)	0,88904(6)	0,1424(3)	1	92(2)
Zn22	q	6c	56 ²	2	0,761904	0,952380	0,16	0,77270(6)	0,93257(6)	0,1548(3)	1	132(2)

Tab. 110: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in 10^4 pm^2) des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ (whco2zn15).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
M1	133(4)	85(4)	80(5)	69(3)	0	0
Zn2	101(2)	115(2)	80(3)	64(2)	-6(3)	7(2)
Zn3	73(2)	88(2)	80(4)	31(2)	3(3)	2(3)
Co4	17(2)	23(2)	63(4)	12(2)	1(2)	3(2)
Zn11	136(3)	43(2)	197(4)	32(2)	26(3)	32(2)
Zn12	65(3)	60(2)	134(5)	38(2)	2(2)	9(2)
Zn31	133(3)	217(3)	121(4)	150(2)	25(3)	1(3)
Zn32	44(2)	84(2)	136(3)	12(2)	27(2)	8(2)
Zn40	168(4)	46(3)	97(5)	55(3)	0	0
Zn21	89(2)	64(2)	145(5)	54(2)	0(2)	-6(2)
Zn22	57(2)	96(2)	186(4)	-5(2)	-27(2)	-19(2)

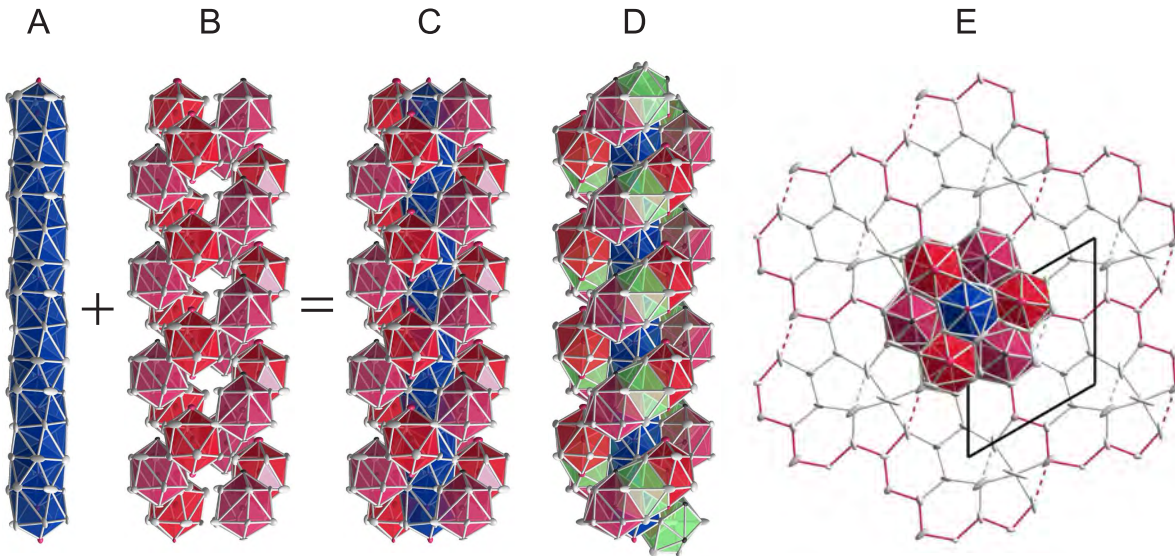


Abb. 173: Kristallstruktur des IrZn_3 in der Beschreibung als hexagonale Stabpackung polyedrischer Doppelhelizes aus Icosaedern und einfach erweiterten „Icosaedern“ um einen pentagonal „antiprismatischen“ Kern. Im einzelnen sind abgebildet: der pentagonale A „antiprismatische“ Kern um die Atomlage M1; B die aus den Koordinationspolyedern um die Atome Ir5 (Icosaeder) und Ir4 (Polyeder mit der Eckfolge 1 : 5 : 6 : 1, CN 13) gebildete Doppelhelix; C die Vereinigung beider Strukturfragmente zu einer helikalen Baueinheit; D die antiprismatische Ergänzung der Polyederhelix um die Verknüpfungspunkte; E die hexagonale Stabpackung der helikalen Baueinheiten in einer Projektion senkrecht zur Helixachse.

19.3.2 Die Strukturen des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 als Packung ebener und gewellter Schichten

Obwohl eine analoge Beschreibung für IrZn_3 existiert (Abb. 173), soll einer anderen Sichtweise den Vorzug gegeben werden, die es erlaubt die Kristallstrukturen von $\delta\text{-Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 einheitlich als 21-fache Überstrukturvarianten zur ω -Phase mit einer um $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -fach vergrößerten Elementarzelle zu beschreiben (Abb. 174; die ω -Phase stellt eine Variante des AlB_2 -Strukturtyps mit speziellem Achsenverhältnis dar). In den Strukturen isotyp zu AlB_2 kristallisierender AB_2

Phasen formen die Atome der A-Komponente reguläre Dreiecksnetze (3^6 -Netze), die in jeweils primitiver Stapelung von regulären Sechsecksnetzen (6^3 -Netze, auch Honigwabennetze) der B-Komponente separiert werden.

In Anlehnung an die für *Frank–Kasper* Phasen gebräuchliche Terminologie^[21,22] werden die Dreiecksnetze im folgenden als *primäre* Netze bezeichnet, Sechsecks- oder davon abgeleitete Netze entsprechend als *sekundäre*. Die Netze beider Komponenten sind dual zueinander angeordnet, speziell gilt im Idealfall $d_{AA} = \sqrt{3} d_{BB}$, mit d_{AA} und d_{BB} als den Kantenlängen der sekundären und primären Pflasterungen.

Im Einklang mit dieser Art der Strukturbeschreibung findet man für IrZn_3 und $\delta\text{-Co}_2\text{Zn}_{15}$ die Edelmetallatome ausschließlich auf den Lagen der sekundären Netze verteilt.

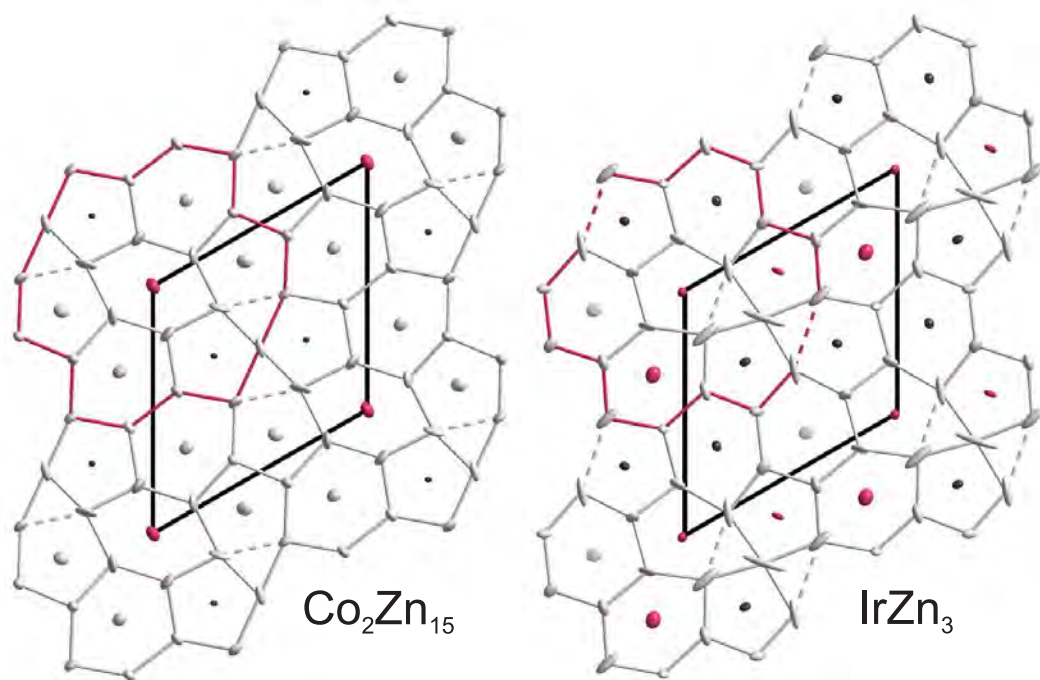


Abb. 174: Parallelprojektion der Kristallstrukturen von $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 auf die (001) Ebene für alle Atome mit $0 \leq z \leq \frac{1}{3}$. Die Atome des sekundären Netzes sind einzeln dargestellt und liegen annähernd in $z = 0$, die miteinander verknüpften Atome des primären Netzes in $z \approx \frac{1}{6}$. Lagen mit gemischter Besetzung durch Ir/Co und Zn erscheinen magentafarben, ebenso wie die Randlinie einer Ikosaederhelix. Reine Ir/Co- und Zinklagen sind jeweils dunkel- oder hellgrau gezeichnet. Alle Atome sind durch ihre anisotropen Schwingungsellipsoide mit Isoflächen für 99% ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Ausordnung der Minoritätskomponente auf die Atomlagen des sekundären Netzes führt im Falle des IrZn_3 zu einer Symmetrierniedrigung. Statt des hexagonalen Raumgruppentyps $P6_2$, der die Symmetrie des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ beschreibt, ist die vorgefundene Elementverteilung in der Struktur des IrZn_3 nur noch mit dem trigonalen Raumgruppentyp $P3_2$ vereinbar (vgl. Tab. 111).

Die strukturelle Verwandtschaft beider Phasen, sowie die in Abb. 174 illustrierte Überstruktur- bildung, zeigt sich naturgemäß auch in der Intensitätsverteilung der Reflexe im reziproken Raum, wie die Abbildung der $hk0$ -Schicht für beide Phasen belegt (Abb. 175).

Tab. 111: Zur unterschiedlichen Dekoration der sekundären Netze des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und des IrZn_3 . Bei gemischtbesetzten Lagen ist in Klammern der prozentuale Stoffmengenanteil der vorherrschenden Komponente angegeben. Der Stoffmengenanteil der jeweiligen zweiten Komponente ergibt sich als Differenz zur Vollbesetzung der Lage. Im Falle des IrZn_3 resultiert ein Symmetriebruch aufgrund ungleicher Dekorationen $D(D) \neq D(S)$ und $D(G) \neq D(P)$. Demgegenüber sind in beiden Strukturen die A-Lagen gemischtbesetzt und die Lagen J und M durch die Minoritätskomponente vollbesetzt.

$\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$	Lage	IrZn_3
Co (38%)	A	Ir (80%)
Zn = Zn	$D \cong S$	Ir (93%) \neq Zn
Zn = Zn	$G \cong P$	Zn (73%) \neq Ir
Co = Co	$J \cong M$	Ir = Ir

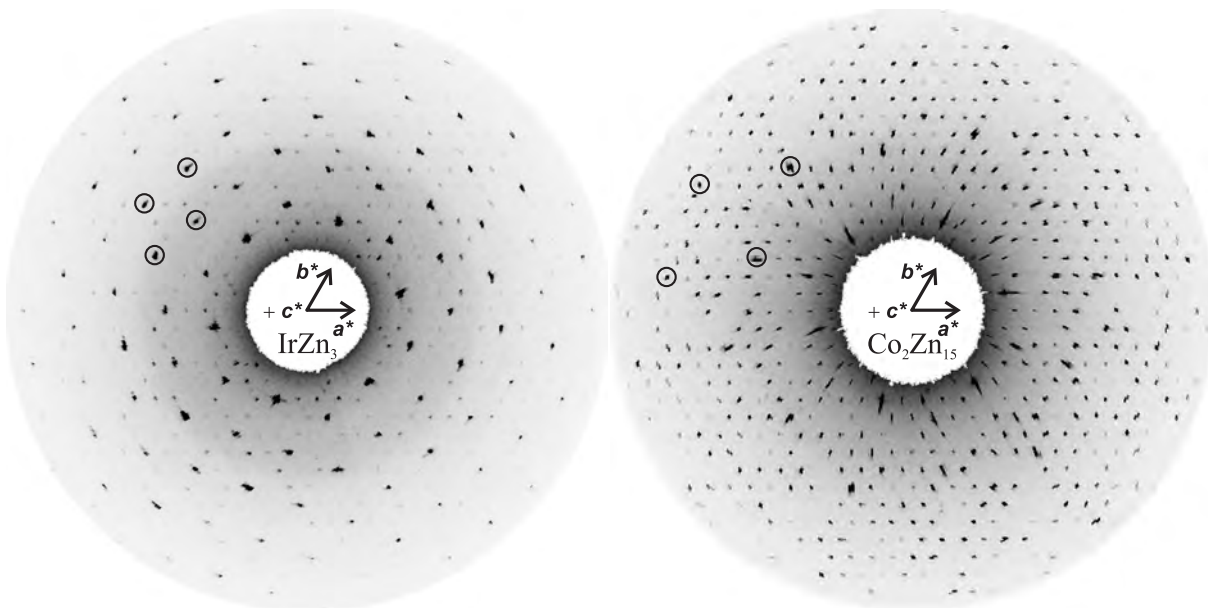


Abb. 175: Vergleich der reziproken Schichten $hk0$ des IrZn_3 (sk01) sowie des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ (co2zn15). Anhand der Intensitätsverteilung der Reflexe erkennt man in beiden Fällen eine Überstrukturbildung. Im Falle des IrZn_3 ist dies die Überstruktur mit hexagonaler ($\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a$)-Metrik. Die zu einer Basiselementarzelle gehörigen Reflexe sind hierbei eingekreist. Trotz annähernd gleicher Metrik ist die Überstrukturbildung im Falle des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ weniger offensichtlich. Stattdessen beobachtet man eine ($\sqrt{21}a \times \sqrt{21}a$)-Metrik. Dies kann jedoch durch den verminderten Streukontrast der Elemente Co ($27 e^-$) und Zn ($30 e^-$) gegenüber Röntgenstrahlung erklärt werden. In der projizierten Struktur sind die Reflexintensitäten der Basis- und Überstruktureffekte daher annähernd gleich. Zur Veranschaulichung sei auf Abb. 183 verwiesen.

19.3.3 Vergleich der beobachteten Elektronendichteverteilungen des IrZn_3 und $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$

Besonders im Falle komplexer Kristallstrukturen erweist sich die genaue Analyse der Elektronendichteverteilung häufig als vorteilhaft (siehe z. B. [553]), um einen tieferen Einblick in Fehlordnungssphänomene zu erhalten.

Wie aus Abb. 174 hervorgeht, gleichen sich die Kristallstrukturen des IrZn_3 und $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ in einem bemerkenswerten Ausmaß. Vernachlässigt man die unterschiedliche Dekoration der sekundären Netze durch Atome der Minoritätskomponente, die vor allem eine notwendige Folge der

unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung ist, dann besteht der wesentliche strukturelle Unterschied in der relativen Lage der formalen Defektstelle innerhalb der primären Netze in Bezug auf die Elementarzelle mit $(\sqrt{7}a_\omega \times \sqrt{7}a_\omega \times 3c_\omega)$ -Metrik. Dieser Unterschied kann jedoch *nicht* erklären, weshalb sich die anisotropen Auslenkungsparameter im Falle des IrZn_3 und $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ so auffällig voneinander unterscheiden, nämlich für IrZn_3 eine physikalisch wenig plausible, stark elongierte, ellipsoide Form annehmen, während sie sich für $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ kaum von denen der anderen Atome innerhalb des primären Netzes unterscheiden. Dies verwundert umso mehr, als die Atomradien des Co und Ir, bei gleicher Valenzelektronenzahl, nur wenig voneinander abweichen.

Deutliche Unterschiede zwischen beiden Kristallstrukturen zeigen sich jedoch in der Elektronendichteverteilung um die formale Defektstelle (Abb. 176).

Im Falle des IrZn_3 beobachtet man ein Maximum der Elektronendichte in der Nähe der idealen Positionen eines defektfreien Honigwabennetzes. Die maximale Dichte fällt jedoch an den mit \mathbf{y} markierten Orten auf $\approx 2/3$ des als Referenz gewählten Wertes am Ort \mathbf{z} eines Zn-Atoms des primären Netzes ab. Dieser Befund legt zunächst ein Splitlagenmodell als Grundlage einer Strukturverfeinerung nahe. An der ungefähr auf der Mitte der Verbindungslinie gelegenen, mit \mathbf{x} bezeichneten Stelle beträgt die Dichte jedoch immer noch $\approx 1/3$ derjenigen Dichte an \mathbf{z} , so daß ein Splitlagenmodell mit lediglich zwei Lagen ebenfalls ein falsches Bild der vorgefundenen Elektronendichteverteilung liefert (die Ursache der beobachteten Elektronendichteverteilung erklärt sich im späteren Verlauf durch die Strukturbeschreibung als inkommensurabel modulierte Phase; vgl. Kapitel 21).

Im Falle des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ beobachtet man dagegen ein Maximum der Elektronendichte, das sich recht genau in der Mitte der Verbindungslinie zweier idealer Positionen eines defektfreien Honigwabennetzes befindet (Punkt \mathbf{w}), und damit einer vollständig ausgeordneten Struktur entspricht. Die Elektronendichte entspricht hierbei annähernd den Werten, die man auch bei den anderen Atomen des primären Netzes bestimmt. Jedoch existieren auch im Falle des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$, an den mit \mathbf{u} bezeichneten Stellen, Nebenmaxima, deren Höhe immerhin noch $\approx 1/6$ dessen beträgt, was für das mit \mathbf{w} bezeichnete Atom gemessen wird. Die benachbarten Atomlagen an der Stelle \mathbf{v} zeichnen sich durch eine Verminderung der Elektronendichte auf etwa 90% des Referenzwertes am Punkt \mathbf{w} aus. Bei geeigneter Wahl der Konturliniendichte erkennt man (auf zahlenmäßig niedrigerem Niveau) eine vergleichbar „verschmierte“ Elektronendichteverteilung wie im Falle des IrZn_3 .

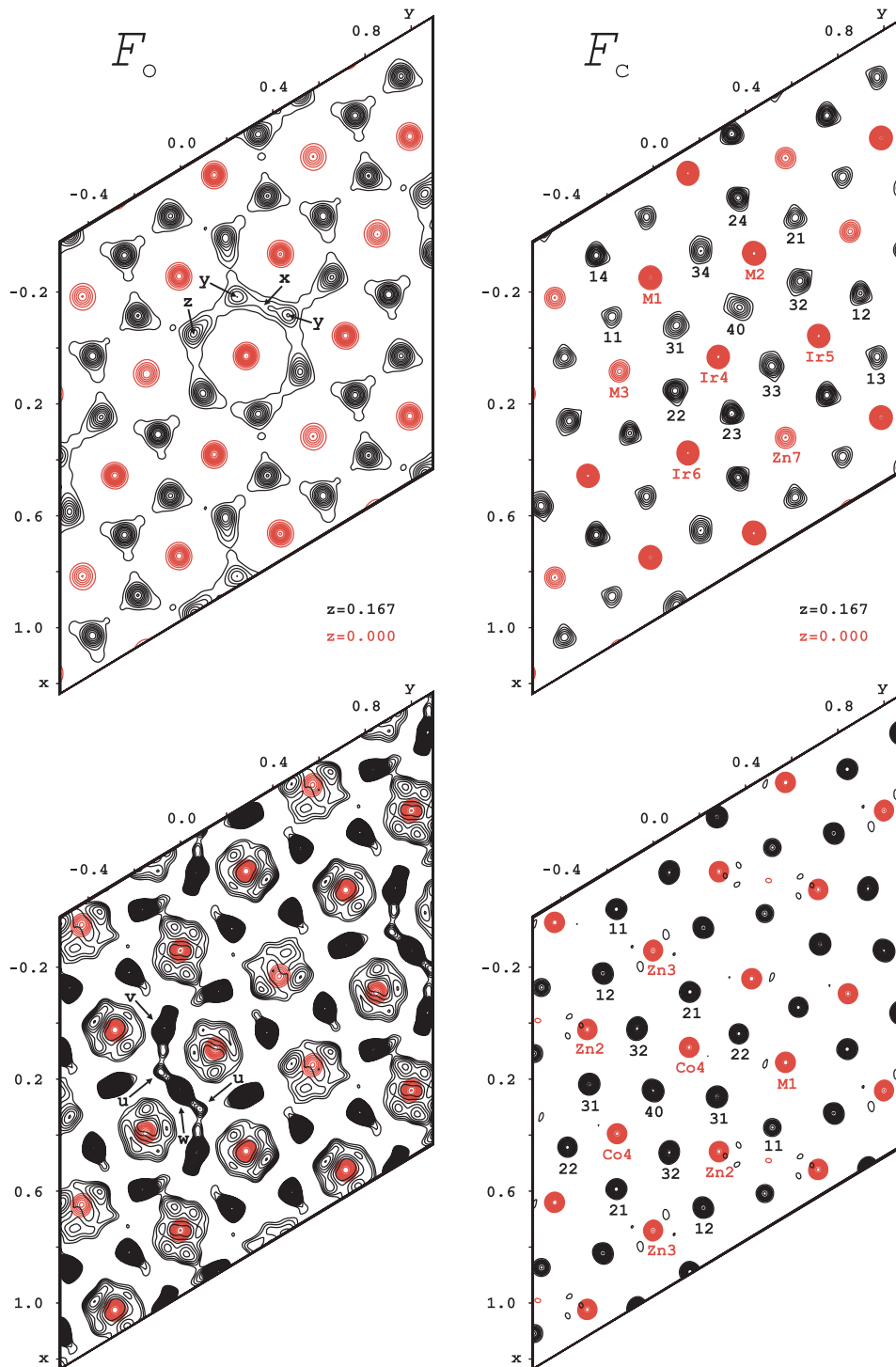


Abb. 176: Konturliniendarstellung der Fouriersynthesekarten des IrZn_3 (oben) und $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ (unten) auf Basis beobachteter (F_o , links) und berechneter Strukturaktoren (F_c , rechts). Abgebildet sind Schnitte durch das primäre ($z = \frac{1}{6}$, schwarz) und sekundäre Netz ($z = 0$, rot). Die Konturlinien sind für positive Werte der Elektronendichte bis zur Höhe des globalen Dichtemaximums der jeweiligen Karte dargestellt (die Anzahl äquidistanter Konturlinien variiert von Karte zu Karte und zwischen den einzelnen Schnitten in unterschiedlicher Höhe – bei sonstiger Gleichbehandlung der Daten). Zur Orientierung sind in den F_c -Karten einzelne Atome mit ihrer Lagenbezeichnung versehen.

19.4 Symmetriebeziehungen

Gruppe-Untergruppe-Stammbaum Die gemeinsame Beschreibung der Strukturen des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 als Überstrukturvarianten der ω -Phase lässt sich anhand eines Gruppe-Untergruppe-Stammbaums begründen, sowie kompakt und übersichtlich illustrieren (Abb. 177).

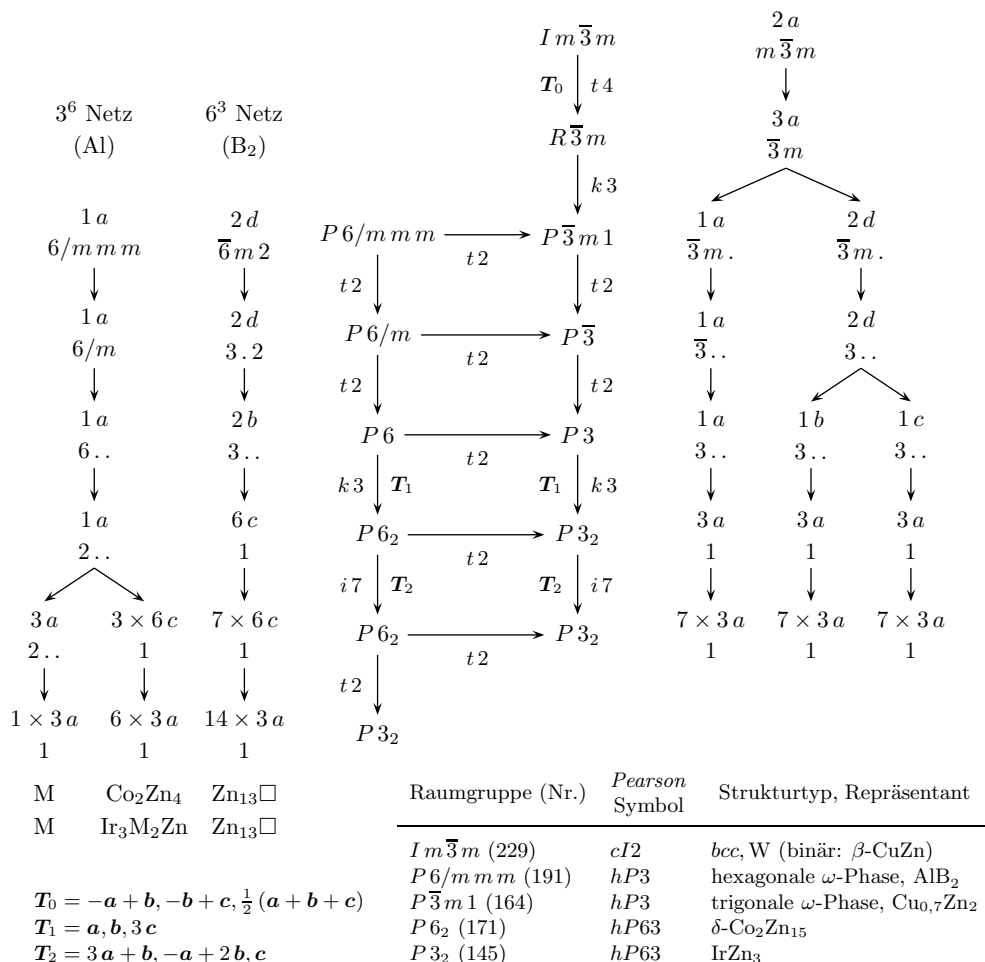


Abb. 177: Stammbaum der Gruppe-Untergruppe Beziehungen zwischen einem hexagonalen oder kubischen Aristotyp und trigonalem IrZn_3 . Aristotypen sind die hexagonale ω -Phase als Spezialfall des AlB_2 -Typs mit dem Achsenverhältnis $c/a = \sqrt{\frac{3}{8}}$ (hexagonaler Zweig, $P6/mmm$, links) und eine kubisch innenzentrierte Phase vom W-Typ (kubischer Zweig, $Im\bar{3}m$, rechts). Hettotypen sind δ - $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ ($P6_2$), das nur über den hexagonalen Zweig des Stammbaums erreicht werden kann, und IrZn_3 ($P3_2$), welches in Beziehung zu beiden Aristotypen steht. Außerdem hervorzuheben ist die trigonale ω -Phase, deren Raumgruppe $P\bar{3}m1$ eine gemeinsame Untergruppe der Raumgruppen der Aristotypen darstellt, wodurch der hexagonale und kubische Zweig des Stammbaums, und die Strukturen vom AlB_2 - und W-Typ, aufs engste miteinander verbunden sind. Dem Gruppe-Untergruppe Schema beigeordnet sind Stammbäume, die die unterschiedliche Entwicklung der Punktlagen im Verlauf der Symmetriereduktion illustrieren sollen. Die Punktlagen sind durch ihre, in der jeweiligen Raumgruppe gültigen, *Wyckoff*-Symbole und die zugehörige Punktlagensymmetrie gekennzeichnet. Beide Stammbäume führen in der Raumgruppe $P3_2$ zu 21 gleichwertigen, weil allgemeinen Lagen $3a$, deren Besetzung durch Atome für den hexagonalen Zweig dargestellt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Transformationen, die das Achsensystem der Elementarzelle wesentlich ändern (Änderung der Aufstellung, Zellvergrößerung), am linken unteren Rand der Abbildung notiert.

Um ausgehend vom Aristotyp der hexagonalen ω -Phase zur Kristallstruktur von IrZn_3 zu gelangen, wird zunächst in zwei aufeinanderfolgenden Schritten unter Erhalt der Translationsvektoren

($t2$ -Übergänge) die Anzahl der Symmetrieelemente auf $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Anzahl reduziert. Damit gewinnt man einen zusätzlichen Freiheitsgrad in den z -Parametern der Atomlagen. Anschließend erfolgen die wesentlichen Schritte zur Vergrößerung der Elementarzelle. Zunächst erfolgt die Verdreifachung des c Gitterparameters, als notwendige Voraussetzung zur Unterbringung der 6_2 Schraubenachse ($k3$ Übergang, Basistransformationen: $\mathbf{a}' = \mathbf{a}, \mathbf{b}' = \mathbf{b}, \mathbf{c}' = 3\mathbf{c}$, Koordinaten in der Untergruppe: $x, y, \frac{1}{3}z \pm (00\frac{1}{3})$). Aufgrund des isomorphen Übergangs $i7$ erniedrigt sich die Zahl der Symmetrieelemente nochmals auf ein $\frac{1}{7}$, entsprechend versiebenfacht sich die hexagonale Basisfläche. Die Koordinaten in der isomorphen Untergruppe errechnen sich dann zu $\frac{1}{7}(2x+y), \frac{1}{7}(-x+3y), z$ mit den zusätzlichen Translationen $\pm(\frac{1}{7}\frac{3}{7}0), \pm(\frac{3}{7}\frac{2}{7}0)$ und $\pm(\frac{5}{7}\frac{1}{7}0)$. Abschließend erfolgt erneut ein $t2$ Übergang zur Raumgruppe $P3_2$.

Wählt man den kubisch innenzentrierten W-Typ als Aristotyp erfolgt der Symmetrieabbau zur trigonalen ω -Phase über eine Transformation der kubisch innenzentrierten in eine hexagonal rhomboedrisch zentrierte Elementarzelle (Abb. 178) und die anschließende Aufhebung der R -Zentrierung. Anschließend gleichen sich die Schritte der Symmetrierniedrigung in den Raumgruppentyp $P3_2$, nicht aber die Entwicklung der Punktlagen. Eine alternative Darstellung des Gruppe-Untergruppe-Stammbaums, die um die Angabe der verfeinerten Koordinatenwerte ergänzt ist, findet sich als Abb. 331 im Anhang.

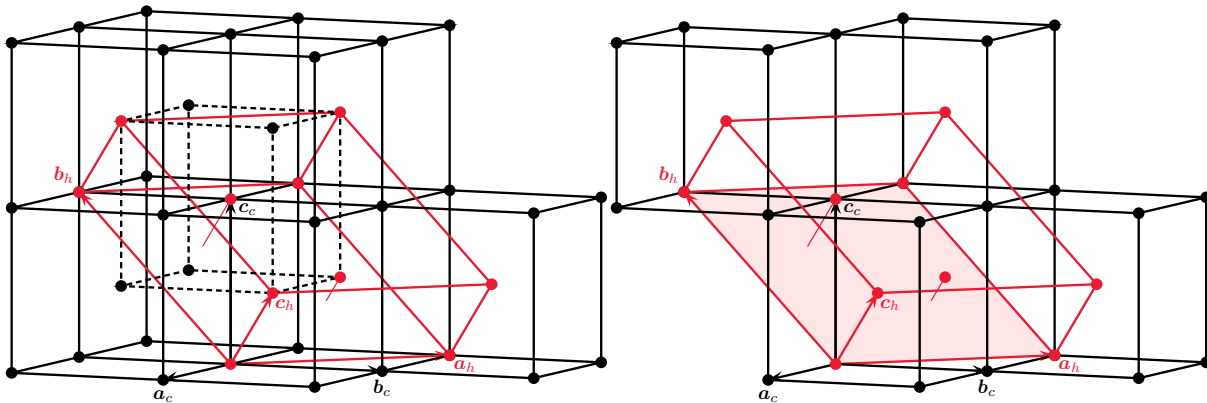


Abb. 178: Transformation einer kubisch innenzentrierten in eine rhomboedrisch zentrierte hexagonale Elementarzelle ($cI \rightarrow hR$) entsprechend der Matrix \mathbf{T}_0 . Auf der linken Seite ist das kubisch innenzentrierte Gitter hervorgehoben, indem die zentrierenden Gitterpunkte durch gestrichelte Linien miteinander verbunden sind. Auf der rechten Seite sind zur besseren Übersicht nur die kubischen Elementarzellen gezeigt, deren Eck- oder Raummittelpunkte die hexagonale Zelle, zusätzlich durch eine rot getönte Basisfläche hervorgehoben, aufspannen. Aus den vorliegenden geometrischen Verhältnissen kann das ideale c/a -Verhältnis der hexagonalen Zelle bestimmt werden, es beträgt $\frac{c_h}{a_h} = \frac{\sqrt{3}/2 a_c}{\sqrt{2} a_c} = \sqrt{\frac{3}{8}} \sqrt{3/8}$.

Die Kenntnis des Gruppe-Untergruppe-Stammbaums gestattet in Verbindung mit zusätzlichen Informationen über die Anzahl konjugierter Untergruppen die Berechnung der Anzahl möglicher Strukturtypen für eine gewählte vorzugebende Punktlagenbesetzung durch Atome oder Pseudo-Atome (Leerstellen).^[274, 275]

Darstellung der Gruppe-Untergruppe Beziehungen anhand der Symmetriegerüste Ein entscheidender Zusammenhang bezüglich der für IrZn_3 relevanten Gruppe-Untergruppe Beziehungen lässt sich graphisch anhand der Symmetriegerüste der Raumgruppen aufzeigen. In Abb. 179 sind

hierzu die Symmetrierüste des Raumgruppentyps $P6_2$ und seiner translationengleichen Untergruppen, der Raumgruppentypen $P3_2$ und $P2$ nebeneinandergestellt. Wie in Abb. 171 im Detail nachgeprüft werden kann, erhält man das Symmetrierüst der Obergruppe $P6_2$ aus der „Überlagerung“ der Symmetrierüste der Untergruppen $P3_2$ und $P2$. Es handelt sich hierbei also um eine Visualisierung des für die Strukturverwandtschaft des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ mit IrZn_3 bedeutsamsten Schrittes $P6_2 \xrightarrow{t_2} P3_2$ im Gruppe-Untergruppe-Stammbaum. Sowohl $P3_2$ wie $P2$ sind Normalteiler zur Gruppe $P6_2$, anders als im Falle der zugrundeliegenden Punktgruppen existiert aber kein direktes Produkt zur Erzeugung dieser Gruppe aus ihren Untergruppen.⁹⁷ Begründet werden kann dies damit, daß der Durchschnitt der Untergruppen $P3_2$ und $P2$ die volle P -Translationsgruppe enthält und nicht, wie zur Definition eines direkten Produktes notwendig, nur das Einselement.

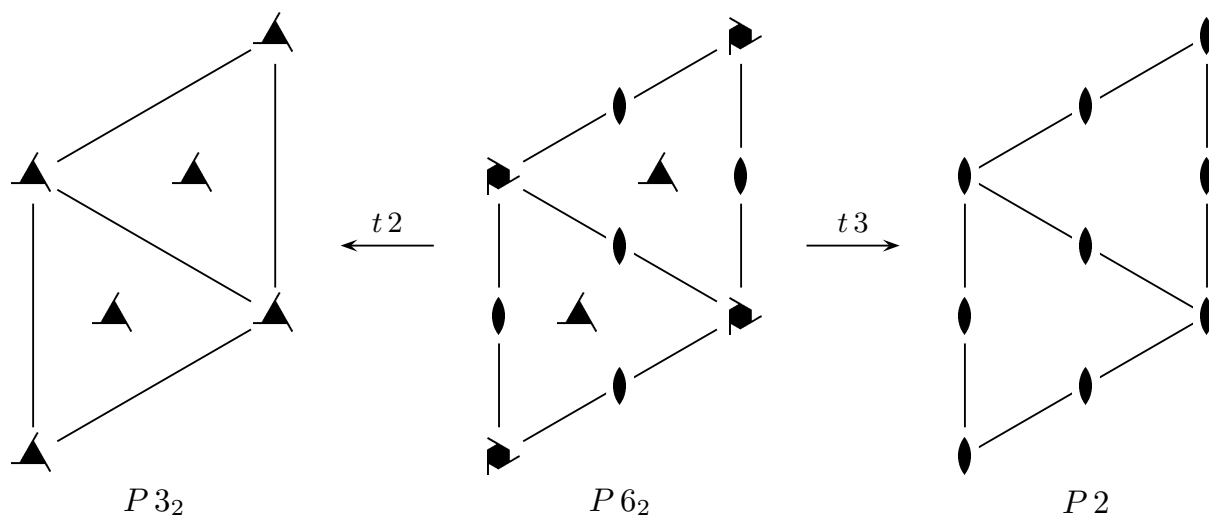


Abb. 179: Symmetrieskelette zum Raumgruppentyp $P6_2$ und seiner translationengleichen Untergruppen $P3_2$ und $P2$. Aus der Kombination von zweizähligen Dreh- und dreizähligen, linkshändigen 3_2 -Schraubenachsen resultieren die sechszähligen, rechtshändigen 6_2 -Schraubenachsen. Die Metrik in der monoklinen Untergruppe $P2$ ist pseudo-hexagonal, mit $\gamma = 120^\circ$ bezüglich der alternativen, nicht-konventionellen Aufstellung $P112$.

19.4.1 Zu äquivalenten Koordinatenbeschreibungen der Kristallstruktur des IrZn_3

Bei der vergleichenden Betrachtung der Kristallstrukturen von IrZn_3 und $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ ausgehend von den verfeinerten Atomkoordinaten ist zu berücksichtigen, daß es jeweils mehrere äquivalente Koordinatensätze zur Beschreibung der Strukturen gibt. Für eine gegebene Raumgruppe \mathcal{G} ist die Anzahl äquivalenter Koordinatensätze gleich dem Index dieser Gruppe in ihrem *Euklidischen Normalisator*, $\mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{G})$.^[554, 555] Der Euklidische Normalisator ist definiert als die Menge aller Symmetrieelemente e_i aus der Gruppe \mathcal{E} aller Isometrien (längentreuen Abbildungen) des dreidimensionalen Raumes, deren Eigenschaft es ist, die Gruppe \mathcal{G} durch Konjugation $e_i^{-1}\mathcal{G}e_i$ auf sich selbst abzubilden:

$$\mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{G}) = \{e_i \in \mathcal{E} : e_i^{-1}\mathcal{G}e_i = \mathcal{G}\} \quad (19.4.1)$$

Anschaulicher ausgedrückt bilden die Symmetrieelemente des Euklidischen Normalisators $\mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{G})$ die dazugehörige Raumgruppe \mathcal{G} und deren Symmetrieelemente g_i auf sich selbst ab, man

⁹⁷Für die zyklische Gruppe der Ordnung sechs gilt: $6 = 2 \otimes 3$.

betrachtet sozusagen auf einer Metaebene die „Symmetrie der Symmetrie“.^[279] Die Euklidischen Normalisatoren der Raumgruppen sind auch als Cheshire-Gruppen bekannt.^[554] Alle notwendigen Informationen zu den Euklidischen Normalisatoren der Raumgruppen findet man in [361] tabelliert, wovon Tabelle 112 einen Auszug für den speziellen Fall der Raumgruppen des IrZn_3 und $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ darstellt.

Tab. 112: Informationen zu den Euklidischen Normalisatoren der Raumgruppen $P6_2$ ($\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$) und $P3_2$ (IrZn_3) im direkten Vergleich.^[361] Die Symbolik für die Euklidischen Normalisatoren entspricht der in [556] verwendeten.

$P6_2$	Raumgruppe \mathcal{G}	$P3_2$
$P^1 6 2 2$	Euklidischer Normalisator $\mathcal{N}_\varepsilon(\mathcal{G})$	$P^1 6 2 2$
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \varepsilon \mathbf{c}$	Basisvektoren von $\mathcal{N}_\varepsilon(\mathcal{G})$	$\frac{2}{3}\mathbf{a} + \frac{1}{3}\mathbf{b}, -\frac{1}{3}\mathbf{a} + \frac{1}{3}\mathbf{b}, \varepsilon \mathbf{c}$
	Zusätzliche Generatoren:	
$0, 0, t$	i) Translationen	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0; 0, 0, t$
–	ii) Inversionszentrum in	–
$y, x, -z$	iii) Weitere Generatoren	$-x, -y, z; y, x, -z$
$\infty \cdot 1 \cdot 2$	Index von \mathcal{G} in $\mathcal{N}_\varepsilon(\mathcal{G})$	$(3 \cdot \infty) \cdot 1 \cdot 4$

Anhand der von den Raumgruppentypen abgeleiteten Symbolik lässt sich erkennen, daß der Euklidische Normalisator in beiden Fällen die Symmetrieelemente der Punktgruppe $6 2 2$ enthält. Die hochgestellte 1 des modifizierten Symbols für den Bravais-Typ soll hierbei andeuten, daß die Symmetrieelemente der Raumgruppe bezüglich *einer* Richtung durch kontinuierliche Transformationen ineinander überführt werden. Bei den Raumgruppen $P6_2$ und $P3_2$ handelt es sich um *fixpunktfreie* Raumgruppen (*Bieberbach-Gruppen*), da alle Symmetrieelemente mit Ausnahme der Identität hinsichtlich des euklidischen Raumes, auf dem sie operieren, keinen Punkt unverändert belassen.^[94]

Im konkreten Fall handelt es sich um die kristallographische \mathbf{c} -Richtung, bezüglich derer die Struktur durch die in $(0, 0, z)$ befindlichen Schraubenachsen nicht fixiert ist. Diese Möglichkeit die Kristallstruktur entlang \mathbf{c} um einen beliebig kleinen, *infinitesimalen* Betrag ε zu verschieben ist bei der Angabe der Basisvektoren vermerkt und führt für IrZn_3 wie $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ zu einer *unendlichen* Anzahl äquivalenter Koordinatenbeschreibungen mit zusätzlichen Translationsvektoren $(0, 0, t)$! Die Erzeugung der äquivalenten Koordinatenbeschreibungen der Kristallstruktur von IrZn_3 in $P3_2$ kann schematisch durch

$$\begin{array}{ccc}
 (x, y, z) & \xrightarrow{G_1} & (y, x, \bar{z}) \\
 G_2 \downarrow & & \downarrow G_2 \\
 (\bar{x}, \bar{y}, z) & \xrightarrow{G_1} & (\bar{y}, \bar{x}, \bar{z})
 \end{array}
 \quad \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0 \right) +, (0, 0, t) +
 \quad (19.4.2)$$

dargestellt werden. Die erzeugenden Operationen sind in der Matrixschreibweise durch

$$\mathbf{G}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}
 \quad \mathbf{G}_2 = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \quad (19.4.3)$$

definiert und repräsentieren zusätzlich zum Erzeugendensystem der Raumgruppe vorhandene Generatoren. Durch ihre Anwendung auf den ursprünglichen Koordinatensatz (x, y, z) erhält man, diesen inbegriffen, vier unterschiedliche Koordinatensätze, von denen ausgehend man durch die Translationen $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ + jeweils drei weitere Koordinatensätze erzeugt. Bei fixiertem z -Parameter für mindestens eine Atomlage erhält man so im Ganzen $4 \cdot 3 = 12$ Koordinatensätze. Allerdings existieren unendlich viele Möglichkeiten zur Auswahl des Zahlenwertes dieser festgehaltenen z -Koordinate, daher existieren *unendlich viele* zueinander äquivalente Koordinatensätze! Da es sich bei $P6_2$ und $P3_2$ um chirale Raumgruppen handelt (vgl. 19.2.1) beschreiben die abgeleiteten äquivalenten Koordinatensätze jeweils nur die Struktur eines Enantiomorphen. Zur Erzeugung der äquivalenten Koordinatensätze des anderen Enantiomorphen sind alle Koordinatenwerte zu invertieren

$$x, y, z \rightarrow -x, -y, -z, \quad (19.4.4)$$

und außerdem der Richtungssinn der Schraubenachsen zu invertieren

$$\begin{array}{ccc} x, y, z & & x, y, z \\ -y, x - y, -\frac{1}{3}z & \rightarrow & -y, x - y, +\frac{1}{3}z \\ y - x, -x, +\frac{1}{3}z & & y - x, -x, -\frac{1}{3}z \end{array} \quad (19.4.5)$$

$P3_2$ $P3_1$

19.4.2 Zum isomorphen Übergang $P6_2 \xrightarrow{i7} P6_2$

Dem isomorphen Übergang $P6_2 \xrightarrow{i7} P6_2$ entspricht eine Vergrößerung der Elementarzelle um das siebenfache des ursprünglichen Rauminhalts. Die Transformation erfolgt in der durch die Gittervektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} aufgespannten Ebene, so daß es für die weitere Diskussion ausreicht, ein zweidimensionales hexagonales Gitter zu betrachten. Ein solches wird durch die Generatormatrix

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \quad (19.4.6)$$

mit den Basisvektoren $\mathbf{a} = (1, 0)$ und $\mathbf{b} = (-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$ erzeugt. Die Transformation in die Basisvektoren $(\mathbf{a}', \mathbf{b}')$ eines hexagonalen Untergitters wird in allgemeiner Form durch

$$(\mathbf{a}', \mathbf{b}') = (\mathbf{a}, \mathbf{b}) \mathbf{Q} \quad \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} q & -r \\ r & q - r \end{pmatrix} \quad (19.4.7)$$

$$\mathbf{Q}^{-1} = \frac{1}{|\mathbf{Q}|} \begin{pmatrix} q - r & r \\ -r & q \end{pmatrix} = \frac{1}{q^2 - qr + r^2} \begin{pmatrix} q - r & r \\ -r & q \end{pmatrix} \quad (19.4.8)$$

beschrieben.^[557, 558]

$$\text{Sp } \mathbf{R}^{2D} = \sum_{i=1}^2 r_{ii} = 2 \cos \theta \quad (19.4.9)$$

Für einen gegebenen Index $i = |Q|$ der Symmetriereduktion müssen die Variablen $q, r \in \mathbb{Z}$ die Bedingung

$$i = q^2 - qr + r^2 \quad (19.4.10)$$

erfüllen und werden im allgemeinen so gewählt, daß $q > r > 0$ gilt. Der Index i ist für *maximale* isomorphe Untergruppen eine Primzahl der Form $p = 6n + 1$ mit $n \in \mathbb{N}$.⁹⁸ Der Ausdruck 19.4.10 ist die mit dem durch Matrix 19.4.6 erzeugten hexagonalen Gitter assoziierte binäre primitive quadratische Form

$$Q(q, r) = (q, r) \mathbf{g}(q, r)^T = q^2 - qr + r^2, \quad (19.4.11)$$

worin

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \mathbf{aa} & \mathbf{ab} \\ \mathbf{ba} & \mathbf{bb} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & ab \cos \gamma \\ ba \cos \gamma & b^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & 1 \end{pmatrix} \quad (19.4.12)$$

der, durch die Skalarprodukte der Basisvektoren definierte metrische Tensor ist. Die Indizes aller möglichen hexagonalen Untergruppen/-gitter bilden die Folge⁹⁹

$$T = \mathbf{0}, \mathbf{1}, \mathbf{3}, \mathbf{4}, \mathbf{7}, \mathbf{9}, \mathbf{12}, \mathbf{13}, \mathbf{16}, \mathbf{19}, \mathbf{21}, \mathbf{25}, \mathbf{27}, \mathbf{28}, \mathbf{31}, \mathbf{36}, \mathbf{37}, \mathbf{39}, \mathbf{43}, \mathbf{48}, \mathbf{49}, \mathbf{52} \dots, \quad (19.4.13)$$

mit hervorgehobenen Indizes der maximalen isomorphen Untergruppen, und solcher, für die $r = 0$ und damit $i = q^2$ gilt und der zellvergrößernde Schritt einer **reinen Skalierung** entspricht, d.h. einer Transformation unter der die Orientierung der Basisvektoren invariant ist. Die nicht-maximale Untergruppe mit $i = 49$, entsprechend einer (7×7) -fach vergrößerten Elementarzelle (vgl. 274), ist hierbei die erste Zahl, die sich über die oben beschriebene nichtäquivalente Darstellung hinaus, in *dreierlei* Weise schreiben lässt, nämlich als $(q, r) = (7, 0)$ bzw. als $(8, 3)$ und $(8, 5)$.

Für den Index $i = 7$ erfüllen die Zahlenpaare $(q, r) = (3, 1)$ und $(3, 2)$ die obigen Erfordernisse. Dem entsprechen speziell die in Abb. 180 abgebildeten Basen $(\mathbf{a}'_1, \mathbf{b}'_1)$ und $(\mathbf{a}'_2, \mathbf{b}'_2)$. Im allgemeinen, d. h. ohne die Einschränkung $q > r > 0$, erfüllen zehn weitere Variablenpaare (q, r) die in Gl. (19.4.10) formulierte Bedingung, nämlich solche, welche die Koordinaten derjenigen Ortsvektoren des hexagonalen Gitters darstellen, deren Norm¹⁰⁰ $N(\mathbf{x})$ gleich dem Index der Symmetriereduktion ist:

$$N(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \mathbf{x} = \sum x_i^2 = |\mathbf{x}|^2 = 7. \quad (19.4.14)$$

Die entsprechenden Koordinatenpaare sind in Abb. 180 abgebildet.

Den nichtäquivalenten Basen entsprechen zwei verschiedene Konjugiertenklassen von maximalen isomorphen Untergruppen.^[557] Eine Konjugiertenklasse enthält jeweils sieben konjugierte Untergruppen, die sich durch eine Ursprungsverschiebung um $(u, 0, 0)$ mit $u \in \mathbb{N}$ und $0 \leq u < p$ unterscheiden.^[558] Die korrespondierenden Untergitter sind in Abb. 181 gezeigt.

⁹⁸vgl. hierzu [558], Teil 3, S. 654. Zur Eindeutigkeit der Matrizendarstellung derartiger Koordinatentransformationen siehe ebenda, Anhang A3, S. 723.

⁹⁹Folge A003136, <http://www.research.att.com/~njas/sequences/A003136> in der *On-Line Encyclopedia of Integer Sequences*^[559]. Zu einigen Eigenschaften dieser Zahlen siehe [560].

¹⁰⁰diese Definition folgt dem Gebrauch in [488], vgl. dort S. 41.

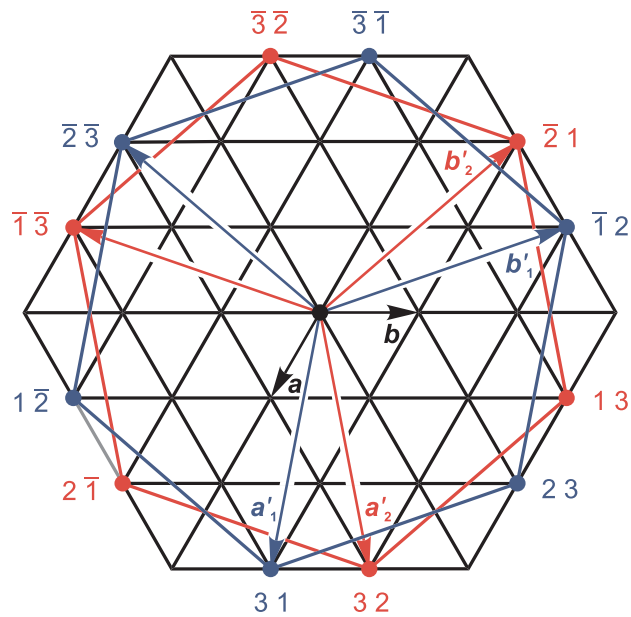


Abb. 180: Ausschnitt des hexagonalen Gitters mit den zwei möglichen maximalen isomorphen Untergruppen vom Index 7.

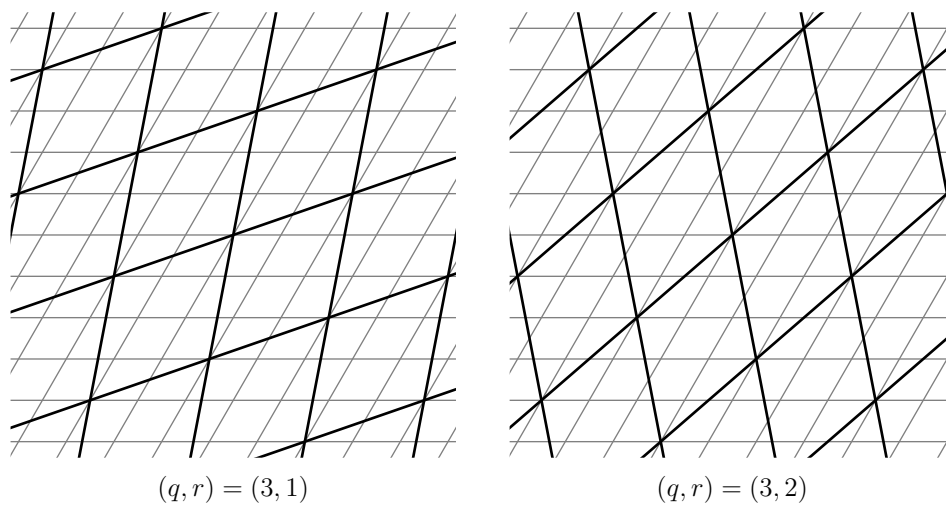


Abb. 181: Nichtäquivalente hexagonale Untergitter vom Index $i = 7$.

Die Anzahl der Darstellungen $R(i)$ zu einem gegebenen Index i ist im speziellen Fall durch die Summe primitiver *Dirichlet*-Charaktere

$$R(i) = \sum_{t|i} \chi_D(t) \tag{19.4.15}$$

bestimmt, worin t die positiven Teiler der Zahl i durchläuft und die Diskriminante D der zugrundeliegenden quadratischen Form $Q(q, r)$ den Wert $D = -3$ annimmt. Gemäß der zahlentheoretischen

schen Definitionen gilt

$$\chi_{-3}(1) = 1 \quad (19.4.16)$$

$$\chi_{-3}(2) = -1 \quad (19.4.17)$$

$$\chi_{-3}(p) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } p \equiv 1 \pmod{3} \\ 0 & \text{wenn } p = 3 \\ -1 & \text{wenn } p \equiv 2 \pmod{3} \end{cases} \quad (19.4.18)$$

$$\chi_{-3}(n) = \chi_{-3}(p_1) \cdot \chi_{-3}(p_2) \cdot \dots \quad (19.4.19)$$

Dabei repräsentiert die Variable p eine ungerade Primzahl und $p_1 p_2 \dots$ die Primfaktoren der zusammengesetzten Zahl n . Für maximale Untergruppen mit Primzahlindex $i = p$ vereinfacht sich die Berechnung nach Gl. (19.4.15) zu der Form

$$R(i) = \chi_{-3}(1) + \chi_{-3}(i) = \begin{cases} 1 & \text{für } i = 3 \\ 2 & \text{für } i = p \equiv 1 \pmod{3} \\ 0 & \text{für } i = p \equiv 2 \pmod{3} \end{cases} \quad (19.4.20)$$

Da $i = 7 \equiv 1 \pmod{3}$, ergeben sich, wie zuvor graphisch abgeleitet, *zwei* nichtäquivalente Darstellungen. Zur Herleitung der Gl. (19.4.15) bis 19.4.20 und etwaige Begriffserklärungen sei auf [557] und Lehrbücher der Zahlentheorie verwiesen.

Die aus Abb. 180 entnehmbaren möglichen Matrixdarstellungen der Untergitter sind nachfolgend zusammengestellt

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 3 & \bar{1} \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{2} \\ 2 & \bar{3} \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} \bar{2} & 3 \\ \bar{3} & 1 \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} 2 & \bar{3} \\ 3 & \bar{1} \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} \bar{3} & 1 \\ \bar{1} & \bar{2} \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ \bar{2} & 3 \end{pmatrix}}_{\neq} \quad (19.4.21)$$

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 3 & \bar{2} \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} \bar{2} & \bar{1} \\ 1 & \bar{3} \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} \bar{1} & 3 \\ \bar{3} & 2 \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} 1 & \bar{3} \\ 3 & \bar{2} \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} \bar{3} & 2 \\ \bar{2} & \bar{1} \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ \bar{1} & 3 \end{pmatrix}}$$

Innerhalb einer Äquivalenzklasse werden die unterschiedlichen Matrixdarstellungen durch die Elemente der Gruppe

$$U_f = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ 1 & \bar{1} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right\} \quad (19.4.22)$$

ineinander transformiert.

19.4.3 Matrixalgebraische Berechnung der Idealkoordinaten

Die im Gruppe-Untergruppe-Stammbaum (Abb. 177) stark verdichtet dargestellten Symmetriebeziehungen dienen nicht allein der formalen gruppentheoretischen Klassifikation der darin eingeordneten Strukturen. Ihre Kenntnis ermöglicht einen, über die *Qualität* „Symmetrie“ hinausgehenden, *quantitativen* Strukturvergleich und besitzt Bedeutung für die Erklärung der Eigenschaften einer Substanz. Beide Gesichtspunkte sind für den Fall des IrZn_3 von Bedeutung, wobei

zunächst der quantitative Strukturvergleich anhand von Idealkoordinaten betrachtet wird. Die Berechnung von Idealkoordinaten ergibt sich als eine direkte Anwendung aus der erfolgreichen Aufdeckung der gruppentheoretischen Symmetriebeziehungen.

Eine Information, die dem Gruppe-Untergruppe-Stammbaum entnommen werden kann, betrifft die notwendigen Basistransformationen auf dem Weg von der höhersymmetrischen Ausgangsstruktur zu den davon abgeleiteten niedrigersymmetrischen Strukturen. Im konkreten Fall sind drei Transformationen zu berücksichtigen, die in zwei qualitativ unterscheidbare Schritte aufgeteilt werden können:

- (i) die Transformation einer innenzentrierten Elementarzelle mit kubischer in eine rhomboedrisch zentrierte mit hexagonaler Metrik:

$$I m \bar{3} m \xrightarrow{t^4} R \bar{3} m \quad \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & \bar{1} & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (19.4.23)$$

- (ii) die Transformation einer primitiven hexagonalen Elementarzelle in eine ebensolche Zelle mit 21-fach vergrößertem Volumen:

$$P 6 \xrightarrow{k^3} P 6_2 \xrightarrow{i^7} P 6_2 \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 3 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (19.4.24)$$

Es handelt sich dabei um lineare Abbildungen, deren Darstellung mittels 3×3 -Matrizen erfolgt. Dies soll am Beispiel des isomorphen Übergangs vom Index 7 (Schritt i^7 in Gl. (19.4.24)) erläutert werden. Eine graphische Darstellung dieser Basistransformation bietet Abb. 182, aus der unter anderem hervorgeht, daß die Eckpunkte des transformierten, primitiv hexagonalen Gitters Λ' mit denen des ursprünglichen Gitters Λ zusammenfallen, also ein Koinzidenzgitter bilden.

Äquivalent dazu ist die Aussage, daß Λ' ein Untergitter zu Λ darstellt.¹⁰¹ In jedem Fall umfaßt dieses noch $1/7$ der ursprünglich vorhandenen Gitterpunkte, der Index von Λ' in Λ (auch Koinzidenzindex Σ) ist 7. Die Bedeutung dieser Feststellungen liegt darin, daß sich somit die transformierten Basisvektoren durch geeignete Kombinationen der ursprünglichen beschreiben lassen, oder konkret

$$\mathbf{a}' = 3\mathbf{a} + \mathbf{b}, \quad (19.4.25)$$

$$\mathbf{b}' = -\mathbf{a} + 2\mathbf{b}, \quad (19.4.26)$$

$$\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}. \quad (19.4.27)$$

Definiert man die Basisvektoren zu

$$\mathbf{a} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3}a \\ -a \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix}, \quad (19.4.28)$$

¹⁰¹transformierte Größen sind in dieser Arbeit einheitlich durch einen, dem Symbol der Ausgangsgröße beige-fügten Strich gekennzeichnet.

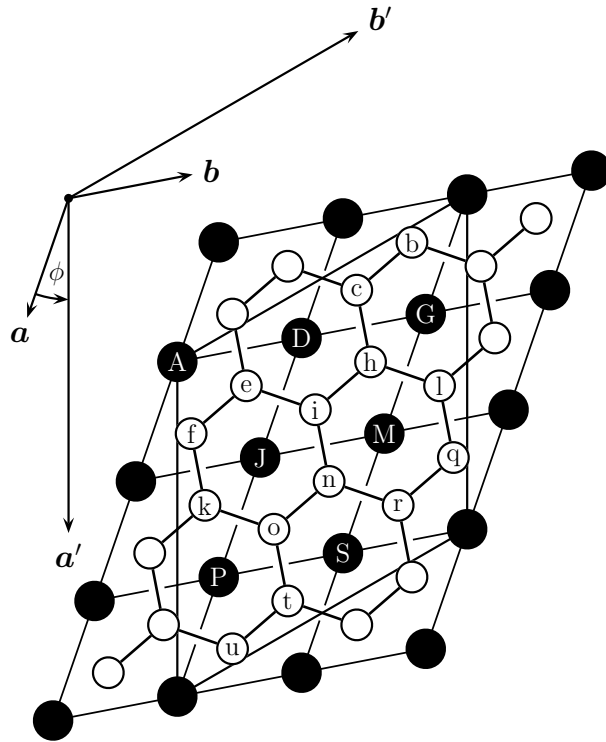


Abb. 182: Darstellung der Basistransformation, die dem isomorphen Übergang $P6_2 \xrightarrow{i7} P6_2$ im Gruppe-Untergruppe Schema (Abb. 177) entspricht. Die Atomlagen des primären (offene Kreise, 6^3 -Netz, $z = 1/6$) und sekundären (gefüllte Kreise, 3^6 -Netz, $z = 0$) Netzes sind eingezeichnet und im rechten Teil des Bildes alphabetisch markiert (in der Reihenfolge aufsteigender x -Koordinatenwerte).

erhält man nach Einsetzen in Gl. (19.4.25) und Gl. (19.4.26)

$$\mathbf{a}' = \begin{pmatrix} \frac{3\sqrt{3}}{2}a \\ -\frac{3}{2}a + a \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{b}' = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2}a \\ \frac{1}{2}a + 2a \end{pmatrix}, \quad (19.4.29)$$

woraus sich auf direktem Weg der metrische Skalierungsfaktor zu

$$\frac{|\mathbf{a}'|}{|\mathbf{a}|} = \frac{|\mathbf{b}'|}{|\mathbf{b}|} = \frac{a'}{a} = \sqrt{7} \quad (19.4.30)$$

ergibt.

Bei den Gl. (19.4.25) bis 19.4.27 handelt es sich um ein System linearer Gleichungen, das sich äquivalent als Produkt aus einer Koeffizientenmatrix, der Transformationsmatrix \mathbf{M} , mit einem Vektor, welcher die zu transformierende Basis beschreibt, formulieren lässt:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= 3\mathbf{a} + 1\mathbf{b} + 0\mathbf{c} \\ \mathbf{b}' &= -1\mathbf{a} + 2\mathbf{b} + 0\mathbf{c} \\ \mathbf{c}' &= 0\mathbf{a} + 0\mathbf{b} + 3\mathbf{c} \end{aligned} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \\ \mathbf{c}' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}}_{\mathbf{M}} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} \quad (19.4.31)$$

Den Gepflogenheiten der Kristallographie folgend werden die Basisvektoren im Realraum $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ im folgenden als *Zeilenvektor* notiert und von *links* mit der Transformationsmatrix \mathbf{T} multipliziert.

$$(\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}') = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \mathbf{T} \quad \mathbf{T} = \begin{pmatrix} 3 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \quad (19.4.32)$$

Diese unterscheidet sich von der in Gl. (19.4.31) definierten dadurch, daß Zeilen und Spalten vertauscht sind; die Matrizen \mathbf{T} und \mathbf{M} sind *transponiert* zueinander, $\mathbf{T} = \mathbf{M}^T$ und $\mathbf{T}^T = \mathbf{M}$. Die Rücktransformation wird durch die Inverse \mathbf{T}^{-1} zur Matrix \mathbf{T} beschrieben.

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = (\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}') \mathbf{T}^{-1} \quad \mathbf{T}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{2}{7} & \frac{1}{7} & 0 \\ -\frac{1}{7} & \frac{3}{7} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \quad (19.4.33)$$

Gleiches gilt für die reziproken Koordinaten (h, k, l) , die aufgrund ihres, den realen Basisvektoren entsprechenden Transformationsverhaltens als *kovariante* Größen bezeichnet werden.

$$(h', k', l') = (h, k, l) \mathbf{T} \quad (19.4.34)$$

$$(h, k, l) = (h', k', l') \mathbf{T}^{-1} \quad (19.4.35)$$

Demgegenüber transformieren sich die reziproken Basisvektoren $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)^T$ und die realen Koordinaten $(x, y, z)^T$ als *kontravariante* Größen, indem sie, als *Spaltenvektor* formuliert, von *rechts* mit der *Inversen* \mathbf{T}^{-1} multipliziert werden (man beachte die aus Gründen der Übersichtlichkeit bevorzugte Schreibweise als transponierte Vektoren):

$$(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)^T = \mathbf{T}^{-1} (\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}')^T \quad (19.4.36)$$

$$(\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}')^T = \mathbf{T} (\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)^T \quad (19.4.37)$$

und

$$(x', y', z')^T = \mathbf{T}^{-1} (x, y, z)^T \quad (19.4.38)$$

$$(x, y, z)^T = \mathbf{T} (x', y', z')^T \quad (19.4.39)$$

In der eben beschriebenen Vorgehensweise wurden die in Gl. (19.4.24) beschriebenen Einzeltransformationen \mathbf{T}_i bereits zu einer kombinierten Transformation \mathbf{T} zusammengefasst. Praktisch werden dazu die Transformationsmatrizen der Einzelschritte miteinander multipliziert, und zwar in der Reihenfolge ihrer Anwendung, da die Matrizenmultiplikation im allgemeinen *nichtkommutativ* ist. Konkret gilt

$$(\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}') = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \mathbf{T} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \mathbf{T}_0 \mathbf{T}_1 \cdots \mathbf{T}_i \quad (19.4.40)$$

$$(x', y', z')^T = \mathbf{T}^{-1} (x, y, z)^T = \mathbf{T}_i^{-1} \cdots \mathbf{T}_1^{-1} \mathbf{T}_0^{-1} (x, y, z)^T \quad (19.4.41)$$

Gl. (19.4.38) bzw. 19.4.41 ermöglicht die Berechnung idealer Koordinatenwerte in der niedrigersymmetrischen Hettotypstruktur ausgehend von denen des höhersymmetrischen Aristotyps. Unberücksichtigt der durch die Symmetrierniedrigung zusätzlich auftretenden, und real zusätzlich genutzten, Freiheitsgraden in den Koordinaten ist die Berechnung der Idealkoordinatenwerte eindeutig, da in beiden als Aristotyp aufzufassenden Strukturtypen – in dem durch die hexagonale ω -Phase repräsentierten ebenso, wie für den sich von der kubisch innen-zentrierten Kugelpackung ableitenden W-Typ – *keine* freien Ortsparameter x, y, z auftreten.

Kennt man also die metrischen Beziehungen zwischen zwei verschiedenen, struktursystematisch aber verwandten Strukturen oder auch nur zwischen zwei unterschiedlichen Aufstellungen einer

Struktur, dann lässt sich zu der die Achsen transformierenden Matrix \mathbf{A} immer auch diejenige Matrix finden, welche die Koordinaten der Atome transformiert. Dies ist, wie in Gl. (19.4.38) gezeigt, die inverse Matrix \mathbf{A}^{-1} . Das Verfahren ist allgemein anwendbar, da die Inverse für die in kristallographischen Gruppe-Untergruppe Beziehungen auftretenden Transformationsmatrizen immer existiert. Eine quadratische Matrix \mathbf{A} hat eine Inverse \mathbf{A}^{-1} nämlich genau dann, wenn ihre Determinante von Null verschieden ist, $|\mathbf{A}| \neq 0$. Der Wert der Determinante repräsentiert bei kristallographischen Transformationsmatrizen den Faktor, um welchen sich das Volumen der Elementarzelle bei der Transformation verändert. Daher gilt für Transformationen unter Erhalt des konventionellen rechtshändigen Koordinatensystems und berücksichtigend, daß bei Gruppe-Untergruppe Übergängen keine das Zellvolumen *verkleinernden* Schritte auftreten, stets $|\mathbf{A}| \geq 1$. Auf die Matrix \mathbf{T} angewendet, erhält man als Wert der Determinanten $|\mathbf{T}| = 21$, was sich auch anschaulich daraus ergibt, daß einer Verdreifachung des Volumens im k 3-Schritt eine Versiebenfachung des Volumens im i 7-Schritt folgt. Oder als Matrixmultiplikation formuliert

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 3 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}}_{\mathbf{T}_1} \underbrace{\begin{pmatrix} 3 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\mathbf{T}_2} = \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 = \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 \quad (19.4.42)$$

und mit $|\mathbf{T}_1| = 3$ und $|\mathbf{T}_2| = 7$. Da es zu dem in Gl. (19.4.24) beschriebenen Schritt gruppentheoretische Alternativen gibt, z.B. gemäß $P6 \xrightarrow{i7} P6 \xrightarrow{k3} P6_2$, ist die Matrixmultiplikation in diesem Fall kommutativ.

Eine andere Art der Zerlegung von \mathbf{T} in ein Produkt zweier Matrizen ist durch

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 3 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{3}{\sqrt{7}} & -\frac{1}{\sqrt{7}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{7}} & \frac{2}{\sqrt{7}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\mathbf{T}_R} \underbrace{\begin{pmatrix} \sqrt{7} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{7} & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}}_{\mathbf{T}_S} \quad (19.4.43)$$

gegeben. Die Determinanten berechnen sich zu $|\mathbf{T}_R| = 1$ und $|\mathbf{T}_S| = 21$. Die mit der Transformation nach Matrix $|\mathbf{T}_S|$ einhergehende Volumenvergrößerung der Elementarzelle entspricht damit genau der Gesamtvolumenänderung, $|\mathbf{T}| = |\mathbf{T}_S|$, die Matrix $|\mathbf{T}_S|$ beschreibt also den Skalierungsanteil der Transformation. Demgegenüber wird der Rotationsanteil der Transformation durch die Matrix \mathbf{T}_R beschrieben, welche die besonderen Eigenschaften (mit \mathbf{E} der Einheitsmatrix):

$$(i) \quad \mathbf{T}_R^T = \mathbf{T}_R^{-1} \Rightarrow \mathbf{T}_R^T \mathbf{T}_R = \mathbf{E},$$

$$(ii) \quad |\mathbf{T}_R| = +1$$

besitzt. Es handelt sich um eine spezielle (Kriterium ii) orthogonale (Kriterium i) Matrix aus der gleichnamigen Gruppe, $SO(3, \mathbb{R})$, der Rotationsmatrizen des dreidimensionalen euklidischen Raumes. Die Drehung des Koordinatensystems lässt im konkreten Fall die Drehachse $[001]$ invariant. Der Drehwinkel θ kann nach der für den dreidimensionalen Fall gültigen Formel

$$\text{Sp } \mathbf{R}^{3D} = \sum_{i=1}^3 r_{ii} = 1 + 2 \cos \theta \quad (19.4.44)$$

aus der Spur der Rotationsmatrix berechnet werden und ergibt sich konkret zu

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{5}{2\sqrt{7}} \right) = 19,1066 \dots^\circ. \quad (19.4.45)$$

Dies entspricht dem durch die Basisvektoren \mathbf{a} und \mathbf{a}' eingeschlossenen Winkel (vgl. Abb. 182). Die mittels Gl. (19.4.43) beschriebene Matrixmultiplikation ist kommutativ,

$$\mathbf{T}_R \mathbf{T}_S = \mathbf{T}_S \mathbf{T}_R, \quad (19.4.46)$$

d.h. es ist für das Endergebnis unerheblich, ob zuerst rotiert und danach skaliert wird, oder umgekehrt.

Sowohl für Gl. (19.4.42) wie für Gl. (19.4.43) ist die Matrixmultiplikation kommutativ. Dies hat seinen besonderen Grund darin, daß es sich bei der Matrix \mathbf{T} um eine Matrix in Blockdiagonalform handelt, die (2+1)-reduzibel ist, sich also aus einem 2×2 - und einen 1×1 -Block zusammensetzt.

$$\mathbf{T} = \left(\begin{array}{cc|c} 3 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 \end{array} \right). \quad (19.4.47)$$

Anschaulich bedeutet dies die Existenz zweier orthogonaler Unterräume: eines zweidimensionalen Raumes, der mit der hexagonalen \mathbf{ab} -Ebene identifiziert werden kann und eines orthogonal dazu verlaufenden, eindimensionalen Raum, dem die \mathbf{c} -Achse entspricht. Die dazugehörigen Basisvektoren sind prinzipiell nicht miteinander vertauschbar, was zwar im Falle des dreidimensionalen hexagonalen Kristallsystems als triviale Erkenntnis erscheinen muß, im Kontext mit der (3+2)-dimensional modulierten Struktur des IrZn_3 aber noch von Bedeutung ist. In diesem Sinne erklärt sich auch die (2+2)-reduzible Form des metrischen Tensors des Kristallsystems 30 der diisoheagonalen orthogonalen Kristallfamilie der vierdimensionalen Raumgruppen.

$$\left(\begin{array}{cc|cc} a & -\frac{a}{2} & 0 & 0 \\ -\frac{a}{2} & a & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & a & -\frac{a}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{a}{2} & a \end{array} \right). \quad (19.4.48)$$

Die Frage nach der Reduzibilität von Matrizen besitzt daher allgemeine Bedeutung in der Darstellungstheorie der Raumgruppen, sowie in der Beschreibung der Symmetrie inkommensurabel modulierter Phasen (siehe z. B. [561]).

Aus Gründen der Vollständigkeit sei erwähnt, daß auch die aus dem kubischen Zweig durch aufeinanderfolgende Matrixmultiplikationen erhaltene Transformationsmatrix

$$\mathbf{F} = \left(\begin{array}{cc|c} \bar{3} & 1 & \frac{3}{2} \\ 2 & \bar{3} & \frac{3}{2} \\ \hline 1 & 2 & \frac{3}{2} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{cc|c} \bar{1} & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & \bar{1} & \frac{1}{2} \\ \hline 0 & 1 & \frac{1}{2} \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|c} 3 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right) = \mathbf{T}_0 \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 \quad (19.4.49)$$

gemäß Gl. (19.4.38) zur Berechnung der Idealkoordinaten herangezogen werden kann. Die dazu benötigte Inverse \mathbf{F}^{-1} lautet

$$\mathbf{F}^{-1} = \left(\begin{array}{ccc|c} -\frac{5}{21} & \frac{1}{21} & \frac{4}{21} & \\ -\frac{1}{21} & -\frac{4}{21} & \frac{5}{21} & \\ \hline & \frac{2}{9} & \frac{2}{9} & \end{array} \right). \quad (19.4.50)$$

Die Anwendung sei an jeweils einem Beispiel illustriert:

$$\left(\frac{5}{21}, \frac{1}{21}, \frac{1}{6}\right)^T = \mathbf{T}^{-1} \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)^T \quad (19.4.51)$$

$$\left(\frac{5}{21}, \frac{1}{21}, \frac{1}{9}\right)^T = \mathbf{F}^{-1} \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)^T \quad (19.4.52)$$

Die nachfolgende Tabelle enthält in kondensierter Form einen hinreichenden Satz von Koordinatentripeln in der Basis des Aristotyps, um daraus durch die jeweiligen Transformationen eine asymmetrische Einheit der hexagonalen oder trigonalen ω -Phase zu erzeugen. Zur Umrechnung in (x, y, z) -Koordinatentripel sind folgende Formeln zu gebrauchen:

$$\omega_{\text{hexagonal}} : \left(\frac{z_x}{3}, \frac{z_y}{3}, \frac{z_z}{2}\right)^T \xrightarrow{\mathbf{T}^{-1}} \left(\frac{Z_x}{21}, \frac{Z_y}{21}, \frac{Z_z}{6}\right)^T \quad (19.4.53)$$

$$\omega_{\text{trigonal}} : \left(\frac{z_x}{2}, \frac{z_y}{2}, \frac{z_z}{2}\right)^T \xrightarrow{\mathbf{F}^{-1}} \left(\frac{Z_x}{21}, \frac{Z_y}{21}, \frac{Z_z}{9}\right)^T \quad (19.4.54)$$

Tab. 113: Koordinatentripel der für IrZn₃ diskutierten Basistransformationen. Details zur Berechnung und Begriffserklärungen sind in den Abschnitten 19.4.3 und 19.4.4 angegeben.

hexagonale ω -Phase			Lage	trigonale ω -Phase		
z_x	z_y	z_z		Z_x	Z_y	Z_z
0	0	0	A	0	0	0
$\bar{2}$	5	1	b	2	$\bar{4}$	4
$\bar{1}$	4	1	c	1	$\bar{3}$	3
0	3	0	D	0	$\bar{2}$	2
1	2	1	e	0	0	2
2	1	1	f	$\bar{1}$	1	1
0	6	0	G	0	$\bar{4}$	4
1	5	1	h	0	$\bar{2}$	4
2	4	1	i	$\bar{1}$	$\bar{1}$	3
3	3	0	J	$\bar{2}$	0	2
4	2	1	k	$\bar{2}$	2	2
2	7	1	l	$\bar{1}$	$\bar{3}$	5
3	6	0	M	$\bar{2}$	$\bar{2}$	4
4	5	1	n	$\bar{2}$	0	4
5	4	1	o	$\bar{3}$	1	3
6	3	0	P	$\bar{4}$	2	2
4	8	1	q	$\bar{2}$	$\bar{2}$	6
3	7	1	r	$\bar{3}$	$\bar{1}$	5
6	6	0	S	$\bar{4}$	0	4
7	5	1	t	$\bar{4}$	2	4
8	4	1	u	$\bar{5}$	3	3

Eine weniger kondensierte Form der Darstellung ist in Tab. 114 gewählt. Die idealen Koordinatenwerte sind hierin als Dezimalzahlen angegeben. Es gilt

$$\frac{1}{21} = \frac{47\,619}{999\,999} = 0,\overline{047\,619}. \quad (19.4.55)$$

Tab. 114: Idealkoordinaten des IrZn₃ abgeleitet von den Atomlagen einer hypothetischen unverzerrten Überstruktur der (i) hexagonalen oder (ii) trigonalen ω -Phase (ω_h bzw. ω_t). Die Koordinaten sind nach aufsteigenden x -Werten geordnet. Es gilt: $x = Z_x/21$, $y = Z_y/21$ und $z = Z_z/6$ (ω_h) bzw. $z = Z_z/9$ (ω_t). Die Numerierung der Atome entspricht der in Abbildung 182 gezeigten. Für eine Gegenüberstellung nichttransformierter und transformierter Koordinatentripel siehe Tab. 113.

Lage	Z_x	Z_y	Z_z (ω_h)	Z_z (ω_t)	x	y	z (ω_h)	z (ω_t)	Atom
A	0	0	0	0	0	0	0	0	M1
b	1	17	1	2	0,047619	0,809524	0,1 $\bar{6}$	0,2 $\bar{2}$	Zn11
c	2	13	1	1	0,095238	0,619048	0,1 $\bar{6}$	0,1 $\bar{1}$	Zn21
D	3	9	0	0	0,142857	0,428571	0	0	M2
e	4	5	1	2	0,190476	0,238095	0,1 $\bar{6}$	0,2 $\bar{2}$	Zn40
f	5	1	1	1	0,238095	0,047619	0,1 $\bar{6}$	0,1 $\bar{1}$	Zn31
G	6	18	0	0	0,285714	0,857143	0	0	M3
h	7	14	1	2	0,3 $\bar{3}$	0,6 $\bar{6}$	0,1 $\bar{6}$	0,2 $\bar{2}$	Zn32
i	8	10	1	1	0,380952	0,476190	0,1 $\bar{6}$	0,1 $\bar{1}$	Zn40
J	9	6	0	0	0,428571	0,285714	0	0	Ir4
k	10	2	1	2	0,476190	0,095238	0,1 $\bar{6}$	0,2 $\bar{2}$	Zn22
l	11	19	1	1	0,523810	0,904762	0,1 $\bar{6}$	0,1 $\bar{1}$	Zn12
M	12	15	0	0	0,571429	0,714286	0	0	Ir5
n	13	11	1	2	0,619048	0,523810	0,1 $\bar{6}$	0,2 $\bar{2}$	Zn33
o	14	7	1	1	0,6 $\bar{6}$	0,3 $\bar{3}$	0,1 $\bar{6}$	0,1 $\bar{1}$	Zn23
P	15	3	0	0	0,714286	0,142857	0	0	Ir6
q	16	20	1	2	0,761905	0,952381	0,1 $\bar{6}$	0,2 $\bar{2}$	Zn13
r	17	16	1	1	0,809524	0,761905	0,1 $\bar{6}$	0,1 $\bar{1}$	Zn14
S	18	12	0	0	0,857143	0,571429	0	0	Zn7
t	19	8	1	2	0,904762	0,380952	0,1 $\bar{6}$	0,2 $\bar{2}$	Zn24
u	20	4	1	1	0,952381	0,190476	0,1 $\bar{6}$	0,1 $\bar{1}$	Zn34

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Darstellung der geschilderten Gitter-Untergitter Transformation in zwei Dimensionen auch durch komplexe Zahlen erfolgen kann. Eine komplexe Zahl $z = x + yi$ ($x, y \in \mathbb{R}, i^2 = -1$) läßt sich alternativ in exponentieller Form, als $z = r e^{i\phi}$ darstellen, worin $r = |z| = \sqrt{zz^*} = \sqrt{x^2 + y^2}$, den Betrag (Modul) der komplexen Zahl bedeutet und $\arg(z) = \phi$ ihr Argument (Phase) darstellt. $z^* = x - yi$ ist hierin die konjugiert komplexe Zahl. Bezüglich der Basistransformation entspricht das Modul r der komplexen Zahl dem Skalierungsfaktor und die Phase ϕ der komplexen Zahl dem Rotationswinkel. Eine Folge von Transformationen entspricht hierbei der Multiplikation komplexer Zahlen, für die in der Exponentialdarstellung gilt

$$z_1 z_2 = r_1 e^{i\phi_1} \cdot r_2 e^{i\phi_2} = r_1 r_2 e^{i(\phi_1 + \phi_2)} \quad (19.4.56)$$

Im konkreten Fall des IrZn₃ gilt $r = |z| = \sqrt{7}$, sowie $\phi = \arg(z) = \cos^{-1}\left(\frac{5}{2\sqrt{7}}\right) \approx 19,107^\circ$. Vergleichbare Transformationen in drei Dimensionen können in analoger Weise durch *Quaternionen*, eine zu den komplexen Zahlen ähnliche Zahlenbereichserweiterung der reellen Zahlen, dargestellt werden. In beiden Fällen reduziert sich dadurch die Anzahl mitzuführender Parameter, verglichen mit den äquivalenten matrixalgebraischen Formulierungen der jeweiligen Transformation. Für eine umfassende Darstellung sei auf [562] verwiesen.

19.4.4 Modulararithmetische Berechnung der Idealkoordinaten

Im speziellen Fall existiert ein weiteres Verfahren zur Koordinatenberechnung, das an dieser Stelle erwähnt werden soll, da es sich, auch wenn es naturgemäß die gleichen Resultate liefert, durch leichtere Anwendbarkeit auszeichnet. Insbesondere wird auf die Inversion von und die Multiplikation mit Matrizen verzichtet.

Ausgangspunkt ist die Beobachtung, daß sich die fraktionellen Koordinaten in allgemeiner Form als Tripel rationaler Zahlen

$$(x, y, z)^T = \left(\frac{Z_x}{21}, \frac{Z_y}{21}, \frac{Z_z}{6} \right)^T, \quad (19.4.57)$$

d.h. mit ganzzahligen Zählern, $Z_i \in \mathbb{Z}$, darstellen lassen. Die Zahlenwerte der Nenner ergeben sich unter Berücksichtigung der Faktoren für die zellvergrößernden Schritte $i7$ und $k3$ innerhalb des Gruppe-Untergruppe-Stammbaums, gemäß

$$\left(\frac{Z_x}{3}, \frac{Z_y}{3}, \frac{Z_z}{2} \right)^T \xrightarrow{k3} \left(\frac{Z_x}{3}, \frac{Z_y}{3}, \frac{Z_z}{3 \cdot 2} \right)^T \xrightarrow{i7} \left(\frac{Z_x}{7 \cdot 3}, \frac{Z_y}{7 \cdot 3}, \frac{Z_z}{6} \right)^T \quad (19.4.58)$$

ω -Phase IrZn_3

direkt aus denen der Ausgangskordinaten einer Phase des ω -Typs. Die Verschiedenheit der Nenner in Gleichung 19.4.57 deutet an, daß es zweckmäßig ist, die Berechnung der z -Koordinaten getrennt von der der Koordinatenpaare (x, y) zu betrachten. Die spezielle Art der Symmetriereduktion, die durch zwei orthogonal zueinander, einmal in der **ab**-Ebene und einmal parallel zur **c**-Achse stattfindende Transformationen gekennzeichnet ist, begründet eine solche Trennung (vgl. Abschnitt 19.4.2).

Die Koordinaten ergeben sich nun wie folgt:

- (i) Die Zahlenwerte der Zähler Z_x und Z_y sind über die Kongruenzen

$$Z_y \equiv 17 Z_x \pmod{21} \quad (19.4.59)$$

$$5 Z_y \equiv Z_x \pmod{21} \quad (19.4.60)$$

miteinander verbunden.

- (ii) Der Zahlenwert des Zählers Z_z ergibt sich aus der Fallunterscheidung

$$Z_z = \begin{cases} 0 & \text{falls } 3|Z_x \Leftrightarrow 0 \equiv Z_x \pmod{3}, \\ 1 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (19.4.61)$$

Das heißt Z_z ist genau dann Null, wenn Z_x ohne Rest durch 3 teilbar ist.

Zur Berechnung eines Koordinatenpaares (x, y) ist eine der Kongruenzen aus Gl. (19.4.59) und Gl. (19.4.60) ausreichend; die andere stellt lediglich eine Umkehrung der zuerst ausgewählten dar,

insofern die Zahlen 17 und 5 zueinander multiplikative Inverse zum Modul 21 bilden, d.h. ihrerseits die Kongruenz $1 \equiv 5 \cdot 17 \pmod{21}$ erfüllen.¹⁰² Wählt man, wie in Abschnitt 19.4.2 erläutert, ein Untergitter der Konjugiertenklasse mit $(p, q) = (3, 2)$ ergeben sich äquivalente Kongruenzen durch Vertauschen der Indizes x und y .

Bezüglich der in Gl. (19.4.61) dargestellten Fallunterscheidung bietet

$$Z_z = \frac{Z_x \pmod{3} + 2 Z_x \pmod{3}}{3} \tag{19.4.62}$$

eine korrekte Alternative. Insbesondere kann in den Gleichungen 19.4.61 und 19.4.62 in gleicher Weise Z_y anstelle von Z_x verwendet werden, da $3|Z_y$ aus $3|Z_x$ folgt.¹⁰³

Die Beziehung in der die modulararithmetischen Gleichungen (19.4.59) und (19.4.60) zu den fraktionellen Koordinaten stehen, lässt sich anhand der Abb. 183 graphisch veranschaulichen. Zur Ableitung der Idealkoordinaten ist darin der hexagonalen Überstrukturelementarzelle ein hexagonales Raster einbeschrieben, das die ursprüngliche Zelle in 21×21 gleichartige kleinere Zellen zerlegt (hellgraue Linien). Nun fallen alle Atomlagen mit einem Schnittpunkt des Rasters zusammen. Speziell lassen sich alle Atomlagen sukzessive erreichen und ordnen, indem man vom gewählten Ursprung für jeden Schritt in der x -Koordinate 17 Schritte in der y -Koordinate vorschreitet, jeweils unter Berücksichtigung der Translationssymmetrie (rote Pfeile). Analog dazu ist eine aufsteigende Ordnung nach den y -Koordinaten möglich; einem Schritt in y entsprechen dann fünf Schritte in x , modulo der Gittertranslationen (blaue Pfeile).

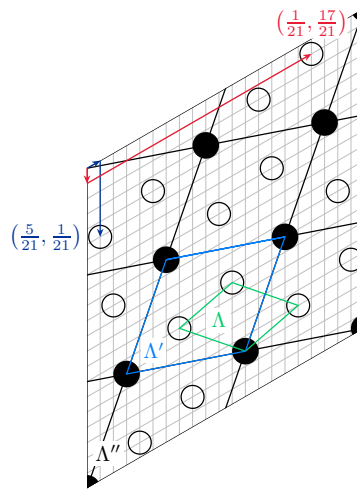


Abb. 183: Graphik zur modulararithmetischen Berechnung der Idealkoordinaten (Erläuterungen im Text).

Die Bestimmung des in der Kongruenz $Z_y \equiv \mu Z_x \pmod{21}$ auftretenden Faktors μ (in allgemeiner Schreibweise; vgl. Gl. 19.4.59) erfolgt, in Anlehnung an das graphische Verfahren, durch

¹⁰²Gegeben sei die Kongruenz $y \equiv \mu x \pmod{n}$. Nach den Regeln zum Rechnen mit Kongruenzen gilt $\bar{\mu} y \equiv \bar{\mu} \mu x \pmod{n}$, worin $\bar{\mu}$ das multiplikative Inverse zu μ ist. Für diese gilt definitionsgemäß $1 \equiv \bar{\mu} \mu \pmod{n}$, woraus $\bar{\mu} y \equiv x \pmod{n}$ folgt. Notwendig und hinreichend für die Existenz des multiplikativen Inversen $\bar{\mu}$ einer Zahl μ bei gegebenem Modul n ist, daß μ und n teilerfremd sind, also $\text{ggT}(\mu, n) = 1$ gilt.

¹⁰³(i) $3|Z_x \Rightarrow 3|17Z_x \Leftrightarrow 0 \equiv 17Z_x \pmod{3}$. (ii) $Z_y \equiv 17Z_x \pmod{21} \Leftrightarrow 21|17Z_x - Z_y \Rightarrow 3|17Z_x - Z_y \Leftrightarrow Z_y \equiv 17Z_x \pmod{3}$, und wegen (i), $Z_y \equiv 0 \pmod{3} \Leftrightarrow 3|Z_y$.

das Aufsuchen der ganzzahligen Lösungen $u, v, \mu \in \mathbb{Z}$ der Gleichung

$$\begin{aligned} u \mathbf{a} + v \mathbf{b} &= \frac{1}{|\mathbf{Q}|} \mathbf{a}' + \frac{\mu}{|\mathbf{Q}|} \mathbf{b}' \\ &= \frac{1}{q^2 - qr + r^2} (q \mathbf{a} + r \mathbf{b}) + \frac{\mu}{q^2 - qr + r^2} (-r \mathbf{a} + (q - r) \mathbf{b}). \end{aligned} \quad (19.4.63)$$

Darin sind u und v die Koordinaten eines Punktes des Untergitters, $(u, v)^T$, in der Koordinatenbeschreibung der Basiselementarzelle. Die Parameter q und r sind, wie an anderer Stelle erläutert, durch die Basistransformation $(\mathbf{a}, \mathbf{b}) \rightarrow (\mathbf{a}', \mathbf{b}')$ determiniert (vgl. Abschnitt 19.4.3). Für die Kongruenz (19.4.60), in allgemeiner Schreibweise $\bar{\mu} Z_y \equiv Z_x \pmod{21}$, gilt unter Vertauschung der Faktoren mit

$$\begin{aligned} \bar{u} \mathbf{a} + \bar{v} \mathbf{b} &= \frac{\bar{\mu}}{|\mathbf{Q}|} \mathbf{a}' + \frac{1}{|\mathbf{Q}|} \mathbf{b}' \\ &= \frac{\bar{\mu}}{q^2 - qr + r^2} (q \mathbf{a} + r \mathbf{b}) + \frac{1}{q^2 - qr + r^2} (-r \mathbf{a} + (q - r) \mathbf{b}). \end{aligned} \quad (19.4.64)$$

ein entsprechender Zusammenhang.

Gleichwertig zu $\frac{1}{21}(1, 17)$ sind $\frac{1}{21}(1, -4)$, $\frac{1}{21}(-1, -17)$, $\frac{1}{21}(-1, 4)$ und gleichwertig zu $\frac{1}{21}(5, 1)$ sind $\frac{1}{21}(-16, 1)$, $\frac{1}{21}(-5, -1)$ und $\frac{1}{21}(16, -1)$. Diese Vorgehensweise lässt sich dadurch begründen, daß die Menge der Punktlagen der Atome in der Projektion und unberücksichtigt ihrer gegebenenfalls unterschiedlichen Dekoration ein zweidimensionales hexagonales Gitter Λ bilden. Dessen Elementarzelle (hellgrün) umfasst ein Drittel des Flächeninhaltes einer Zelle vom ω -Typ (hellblau); das dadurch beschreibbare Gitter Λ' ist ein Untergitter vom Index 3. Das durch die Überstrukturelementarzelle beschriebene Gitter Λ'' repräsentiert hierzu ein Untergitter vom Index 21 (symbolisch: $\Lambda \xrightarrow{3} \Lambda' \xrightarrow{7} \Lambda''$ bzw. $\Lambda \xrightarrow{21} \Lambda''$).

Der Nutzen dieser zunächst ungewöhnlich erscheinenden Art der Koordinatenberechnung wird am ehesten dann ersichtlich, wenn man die Transformationsmatrix für die realen Achsen „im Kopf“ oder mittels „Bleistift und Papier“ ableiten, invertieren und mit einem, zu findenden, geeigneten Vektor zu multiplizieren versucht, und dies damit vergleicht, sich die Beziehungen 19.4.59 (Rest bei Division durch 21 nach Multiplikation der ganzzahligen Variablen mit 17) und 19.4.61 (Teilbarkeit der ganzzahligen Variablen durch 3) zu merken und anzuwenden, indem man für die Variable Z_x die ganzen Zahlen aus dem – den praktischen Belangen genügenden – Intervall $[0, 20]$ einsetzt. Die so erhaltenen Zahlenwerte entsprechen den in Tab. 114 angegebenen.

Eine interessante Beobachtung am Rande ergibt sich zudem aus der rekursiven Anwendung der Gleichungen 19.4.59 bzw. 19.4.60, bei der das Ergebnis einer Rechnung zum Ausgangspunkt der nächsten Rechnung wird:

$$\begin{aligned} 17 &\equiv 17 \cdot 1 \pmod{21} \\ &\downarrow \\ 16 &\equiv 17 \cdot 17 \pmod{21} \\ &\downarrow \\ 20 &\equiv 17 \cdot 16 \pmod{21} \\ &\downarrow \\ \text{usw.} & \end{aligned} \quad (19.4.65)$$

Die dargestellte Rekursion verläuft zyklisch, führt also wieder zum ursprünglich gewählten Ausgangswert zurück. Angewendet auf die Menge aller Ausgangswerte erhält man eine Unterteilung dieser Menge in Zyklen unterschiedlicher Länge:

$$(1\ 17\ 16\ 20\ 4\ 5)(2\ 13\ 11\ 19\ 8\ 10)(3\ 9\ 6\ 18\ 12\ 15)(7\ 14). \quad (19.4.66)$$

Der Wert „0“ wird auf sich selbst abgebildet und daher in der Zykelschreibweise nicht gesondert aufgeführt. Bezeichnet man die Elemente eines Zyklus der Länge l durch

$$(z_1\ z_2\ \cdots\ z_{n+1}\ \cdots\ z_{l-1}\ z_l) \quad (19.4.67)$$

kann ein beliebiges Element z_{n+1} des Zyklus ausgehend von einem Startwert z_1 nach der Formel

$$z_{n+1} \equiv 17^n z_1 \pmod{21} \quad (19.4.68)$$

berechnet werden. Die Zyklendarstellung (19.4.66) enthält alle Zahlen $0 \leq z < 21$ jeweils genau einmal, weshalb es sich um eine Permutation, d. h. die bijektive Abbildung der Menge

$$\mathbb{Z}/21\mathbb{Z} = \{z \mid z \in \mathbb{Z}, 0 \leq z < 21\} \quad (19.4.69)$$

auf sich selbst, handelt. $\mathbb{Z}/21\mathbb{Z}$ bezeichnet hierin den Restklassenring zum Modul 21. Die rekursive Anwendung von Gl. (19.4.60) führt zur inversen Permutation

$$\underbrace{(1\ 5\ 4\ 20\ 16\ 17)}_{\text{ggT}=1} \underbrace{(2\ 10\ 8\ 19\ 11\ 13)}_{\text{ggT}=1} \underbrace{(3\ 15\ 12\ 18\ 6\ 9)}_{\text{ggT}=3} \underbrace{(7\ 14)}_{\text{ggT}=7}, \quad (19.4.70)$$

beginnend beim selben Ausgangswert werden die weiteren Werte in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen.

In der kristallographischen Interpretation assoziiert man nun erneut die Werte eines Zyklus mit den Atomlagen in der hexagonalen Überstrukturelementarzelle und erkennt zunächst, daß es sich bei den beschriebenen Punkten jeweils um solche Lagen handelt, die unter der Operation einer sechszähligen Drehachse symmetrisch äquivalent sind. Dabei lässt sich der Zykelschreibweise direkt die Reihenfolge entnehmen, in der die Atomlagen aufeinander abgebildet werden. Dies lässt sich wie folgt begründen: Die Kongruenz $y \equiv \mu x \pmod{T}$ stellt einen Zusammenhang zwischen den x - und y -Koordinatenwerten eines Punktes in einem hexagonalen Untergitter vom Index T her, $x \rightarrow y$. Die Symmetrieeoperation einer sechszähligen Drehachse lässt sich in der Matrixschreibweise als

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{6^+} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 \end{pmatrix}}_{6^-} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (19.4.71)$$

formulieren, je nachdem, ob die Drehung konventionell in der mathematisch positiven Richtung, d. h. entgegen dem Uhrzeigersinn (Symbol der Symmetrieeoperation: 6^+), oder in der entgegengesetzten Richtung, im Uhrzeigersinn, erfolgt (6^-).^[69] Die Symmetrieeoperation 6^- transformiert die Koordinaten demnach gemäß

$$x' = y \qquad y' = y - x, \quad (19.4.72)$$

so daß der x -Koordinatenwert des transformierten Punktes durch den y -Koordinatenwert des ursprünglichen Punktes beschrieben wird, $y \rightarrow x'$. Aus $x \rightarrow y$ und $y \rightarrow x'$ folgt unmittelbar $x \rightarrow x'$ und in der Konsequenz auch $x \rightarrow x' \rightarrow x'' \rightarrow \dots$, wodurch erklärt wird, weshalb sich in der Zyklenschreibweise nacheinander die (x, y) -Koordinatenpaare aller bezüglich einer sechszähligen Drehachse symmetrieäquivalenten Punkte ergeben (anschaulich durch paarweise Ausklammerung aufeinanderfolgender Werte).

Weiterhin erkennt man, daß der Zykel (3 15 12 18 6 9) zusammen mit dem Fixpunkt der Permutation, 0, die Deckabbildungen der Atome des sekundären Netzes beschreibt und die verbleibenden Zykel diejenigen des primären Netzes repräsentieren.

Der Anzahl der Zyklen entnimmt man ferner, daß bezüglich der Invarianz gegenüber den Transformationen der sechszähligen Drehachse vier verschiedene Untermengen von Atomlagen unterschieden werden können, die sich ansonsten in der Raumgruppe $P3_2$ nicht durch ihre *Wyckoff*-Notation unterscheiden. Dies ist indirekt bei der Ableitung möglicher Defektstrukturen von Bedeutung (vgl. 19.6.8).

Die Unterschiede in den größten gemeinsamen Teilern (ggT) der in einem Zykel zusammengefassten Zahlen verweisen auf die Zerlegbarkeit in kongruente Untergitter vom Index 3 bzw. 7 (vgl. Gl. (19.4.70)).

Schließlich spiegelt sich die besondere symmetrische Lage der Punkte $(0, 0, 0)$ bzw. $(\frac{7}{21}, \frac{14}{21}, \frac{1}{6})$ und $(\frac{14}{21}, \frac{7}{21}, \frac{1}{6})$ wider, die in der höhersymmetrischen hexagonalen Raumgruppe $P6_2$ unterschiedliche Punktlagen mit den *Wyckoff*-Symbolen $3a$ und $3b$ bilden, während die allgemeine Lage in dieser Raumgruppe durch das *Wyckoff*-Symbol $6c$ beschrieben wird. In $P3_2$ sind diese Unterschiede in der *Wyckoff*-Notation nicht mehr feststellbar, da hier die allgemeine Lage $3a$ zugleich die höchstsymmetrische Lage der Raumgruppe darstellt.

Ein Großteil der geschilderten Beobachtungen geht auf die Symmetrieeigenschaften der hexagonalen Untergitter zurück. Die Eigensymmetrie der Untergitter wird durch die Ebenengruppen $p6mm$ (Nr. 17, achiral) oder $p6$ (Nr. 16, chiral) bestimmt, in denen es die folgenden Möglichkeiten zur Besetzung von Punktlagen gibt:

	00	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{2} 0$	$x 0$	$x \bar{x}$	xy	
$p6mm$	$1a$	$2b$	$3c$	$6d$	$6e$	$12f$	(19.4.73)
$p6$	$1a$	$2b$	$3c$	—	—	$6d$	

Im speziellen Fall des IrZn_3 besitzt das Untergitter die Ebenengruppe $p6$ und von den vier möglichen Punktlagen sind drei besetzt: $1 \times 1a$, $1 \times 2b$, $2 \times 6d$. Ein entsprechendes Muster zeigt die Zyklendarstellung aus Gl. (19.4.66), wenn die *Anzahl* der besetzten Punktlagen einer vorgegebenen *Multiplizität* mit der *Häufigkeit des Vorkommens* von Zyklen einer bestimmten *Länge* verglichen wird. Allgemein gilt: Die in jedem Fall vorzufindende Besetzung der Punktlage $1a$ (00) entspricht dem 1-Zykel (0). Die Besetzung der Punktlage $2b$ ($\frac{1}{3} \frac{2}{3}$), die immer dann vorkommt, wenn der Index m des hexagonalen Untergitters ein Vielfaches von 3 ist, korrespondiert mit dem 2-Zykel ($\frac{1}{3}m \frac{2}{3}m$). Ist diese Punktlage besetzt(unbesetzt) dann existieren noch $\frac{m-3}{6}(\frac{m-1}{6})$ Zykel der Länge 6, die der Punktlage $6d$ zugeordnet sind. Auf diese Weise kann der Zyklendarstellung direkt die Besetzung der Punktlagen in Form der *Wyckoff*-Sequenz entnommen werden. Eine Besetzung der nicht eingerahmten Punktlagen in Schema 19.4.73 führt zu Mehrdeutigkeiten und wird an dieser Stelle nicht berücksichtigt.

Aus den Kongruenzen 19.4.59 und 19.4.60 lassen sich weitere Beziehungen dieser Art ableiten, deren kristallographische Interpretation mittels Abb. 183 und in Tab. 115 gegeben ist.

Tab. 115: Modulararithmetische Beziehungen zur Koordinatenberechnung. Die Z_z -Werte berechnen sich in allen Fällen nach 19.4.61 bzw. 19.4.62. Die Herleitung ist analog zu der im Text geschilderten; zur Veranschaulichung sei auf Abb. 183 verwiesen (es fällt auf, daß in allen drei Fällen (allgemein?) $\mu + \bar{\mu} = T + 1$, z. B. $3 + 5 = 7 + 1$, gilt).

Koordinaten in allgemeiner Form	+ erfüllte Kongruenzen	= fraktionale Koordinaten. . .
$(x, y, z)^T = \left(\frac{Z_x}{21}, \frac{Z_y}{21}, \frac{Z_z}{6} \right)^T$	$Z_y \equiv 17 Z_x \pmod{21}$ $Z_x \equiv 5 Z_y \pmod{21}$. . . der Idealstruktur des IrZn_3
$\left(\frac{Z_x}{7}, \frac{Z_y}{7}, \frac{Z_z}{6} \right)^T$	$Z_y \equiv 3 Z_x \pmod{7}$ $Z_x \equiv 5 Z_y \pmod{7}$. . . der Ir-Teilstruktur des IrZn_3
$\left(\frac{Z_x}{3}, \frac{Z_y}{3}, \frac{Z_z}{2} \right)^T$	$Z_y \equiv 2 Z_x \pmod{3}$ $Z_x \equiv 2 Z_y \pmod{3}$. . . der Basisstruktur vom ω -Typ

Lineare Kongruenzen der in Tab. 115 beschriebenen Art bilden die Grundlage eines in der Computerprogrammierung weitverbreiteten Verfahrens zur rekursiven arithmetischen Erzeugung endlicher Reihen von Pseudo-Zufallszahlen (siehe z. B. Abschnitt 3.2.1., [563]*). Sie sind dort unter dem Begriff des *multiplikativen Kongruenzgenerators*¹⁰⁴ bekannt.^[564, 565] Außerdem bekannt ist eine, einer echten Zufälligkeit der erzeugten Zahlen entgegenstehende Eigenschaft: Werden aufeinanderfolgende, mittels linearer Kongruenzgeneratoren erzeugte Pseudo-Zufallszahlen zu n -Tupeln zusammengefasst und diese als Ortsvektoren von Punkten innerhalb eines n -dimensionalen euklidischen Raumes E^n interpretiert, dann liegen diese Punkte auf einer relativ geringen Anzahl paralleler $(n - 1)$ -dimensionaler Räume (Hyperebenenverhalten) und bilden auf diese Weise eine Gitterstruktur aus.^{[566, 567][568–570]*}

Über den speziellen, hier vorgestellten Fall hinaus ist die Anwendung der modularen Arithmetik auf kristallographische Fragestellungen durchaus naheliegend, insofern nämlich, als Zahlen, die bezüglich eines Moduls kongruent zueinander sind in vollkommener Analogie zur translationsperiodischen Äquivalenz kristallographischer Motive stehen. Allgemein lassen sich periodische Vorgänge mithilfe der modularen Arithmetik beschreiben; ein klassisches Beispiel, und von nahezu allen Menschen angewandt, sind Zeitmessungen, z. B. bezüglich der Anzahl von Minuten pro Stunde (Modul = 60), der Stunden pro Tag (Modul = 24), der Tage pro Woche (Modul = 7) und entsprechender Perioden.

Trotzdem scheint es so zu sein, daß von dieser Verknüpfung von Kristallographie und Zahlentheorie tatsächlich nur vereinzelt bewußt Gebrauch gemacht wird (für die algebraische Behandlung von Untergittern siehe z. B. [571]). Vergleichbare Überlegungen vor ähnlichem Hintergrund aber mit anderer Zielsetzung stammen z. B. von *Loeb*.^{[572–574][575]*} Eine Anwendung von Zahlentheorie und modularer Arithmetik auf die Struktur und die periodischen Eigenschaften der Materie gibt [576].

¹⁰⁴Multiplikative Kongruenzgeneratoren stellen den speziellen Fall eines linearen Kongruenzgenerators der allgemeinen Form $X_{n+1} = a X_n + c \pmod{m}$ für das Inkrement $c = 0$ dar ($a, c, m \in \mathbb{Z}$). Um Pseudo-Zufallszahlen im Intervall $[0, 1)$ zu erhalten werden alle so erzeugten ganzen Zahlen X_i durch den Modul m geteilt.

Zur Bedeutung der Kongruenzen innerhalb ihres ureigensten Anwendungsgebietes, der Mathematik, sie dem Leser Kap. 4 in [577] anempfohlen, in dem unter anderem auch Permutationen und die Bedeutung beider Konzepte für die Darstellungstheorie von Gruppen in eingängiger Form besprochen werden.

Schließlich sei mit [578] auf eine ausführlichere eigene Veröffentlichung zur Thematik hingewiesen.

19.5 Spezielle metrische Eigenschaften und Pseudo-Symmetrien des IrZn_3

Einleitung Dem Studium der Symmetriebeziehungen des IrZn_3 zu verwandten intermetallischen Phasen schließt sich im folgenden Abschnitt das seiner metrischen Charakteristika an. Ausgehend von der experimentell bestimmten Metrik der kommensurablen Überstrukturelementarzelle des IrZn_3 werden einige Zusammenhänge aufgezeigt und erläutert, die aus dem speziellen hexagonalen Achsenverhältnis $c/a \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$ des IrZn_3 resultieren. Im einzelnen sind dies:

- (i) mögliche spezifische Gitterkoinzidenzen des IrZn_3 ,
- (ii) metrische Beziehungen zur ω -Phase,
- (iii) davon ausgehend, zellvergrößernde Transformationen in die Struktur des IrZn_3 , welche die pseudokubische Metrik invariant lassen, sowie
- (iv) metrische Beziehungen zu *Franks* „kubisch“-hexagonalem Gitter und daraus folgende Eigenschaften des IrZn_3 .

To be, or not to be: AlB_2 ? Die in den vorherigen Abschnitten zur Strukturbeschreibung Anwendung findende gruppentheoretische Formalismus belegt die tiefe strukturelle Verwandtschaft zwischen den Kristallstrukturen des IrZn_3 und des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ untereinander und zum ihnen übergeordneten AlB_2 -Strukturtyp.

Dies gilt besonders für die Aufteilung der Elemente auf die Lagen des primären und sekundären Netzes, die für $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und noch mehr für IrZn_3 der Elementverteilung im AlB_2 folgt: Atome der Edelmetallkomponente Co oder Ir besetzen ausschließlich Lagen innerhalb des sekundären Netzes, entsprechend den Al-Atomen im AlB_2 .

Sucht man zusätzlich die metrische Übereinstimmung in Form der c/a Verhältnisse der Basis- und Überstrukturelementarzelle kommt es allerdings zu einer bedeutungsreichen Diskrepanz. Ausgehend von einem Verhältnis

$$c/a(\text{IrZn}_3) \approx 0,72 \tag{19.5.1}$$

berechnet man aufgrund

$$c/a(\text{IrZn}_3) = \frac{3}{\sqrt{7}} c/a(\text{Aristotyp}) \tag{19.5.2}$$

das Verhältnis für die Basisstruktur zu¹⁰⁵

$$c/a \text{ (Aristotyp)} \approx 0,63 \quad (19.5.3)$$

Hierin zeigt sich nun eine deutliche Schwäche der bisherigen Sichtweise, kristallisiert doch die Mehrzahl aller zum AlB_2 isotypen Verbindungen mit einem deutlich anderen Achsenverhältnis um $c/a \approx 1$; einschließlich der Stammverbindung AlB_2 mit $c/a \approx 1,08$.^[579]

Daß es sich bei dem als „ AlB_2 “ bezeichneten Strukturtyp aus kristallchemischer Sicht tatsächlich um drei wesentlich verschiedene, und daher auch kristallchemisch zu unterscheidende Strukturtypen handelt, verdeutlicht das in Abb. 211 wiedergegebene Strukturfelddiagramm AlB_2 -isotyper binärer Phasen, das die hexagonalen Achsenverhältnisse c/a zu den Radienverhältnissen r_A/r_B der konstituierenden Atome in Korrelation setzt, und in dem die jeweiligen Positionen für $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 markiert sind.

Es zeigt sich, daß im Strukturfeldgebiet der Phasen $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 einige weitere binäre intermetallische Phasen anzutreffen sind, die in der Literatur auch als ω -Phasen bezeichnet werden. Die gruppentheoretischen Beziehungen des IrZn_3 zur hexagonalen und trigonalen ω -Phase sind, wie einige Verweise auf die damit befasste Literatur, im Abschnitt 19.4 zusammengestellt. An dieser Stelle sollen die Vor- und Nachteile einer Beschreibung des IrZn_3 als im AlB_2 - oder ω -Strukturtyp kristallisierend gegenübergestellt werden, wobei zunächst auf die Bedeutung der Beschreibung als ω -Phase eingegangen wird.

Die im Gruppe-Untergruppe-Stammbaum (Abb. 177) dargestellten Beziehungen des IrZn_3 zur trigonalen ω -Phase und derselben zu einem kubisch innenzentriert kristallisierenden Aristotyp erlauben die kristallchemische Klassifizierung des IrZn_3 als messingartige Phase, insofern $\beta\text{-CuZn}$ mit dem genannten Aristotyp identifiziert werden kann. Für gleichgroße Atome stellt die trigonale ω -Phase eine vorteilhafte Anordnung dar, da sie, aufgrund der Gleichheit der Kugelpackungen, mit $\rho_\omega = \frac{1}{8}\pi\sqrt{3} \approx 0,6802$ dieselbe Raumerfüllung wie die kubisch innenzentrierte Kugelpackung besitzt. Für die hexagonale ω -Phase mit $c/a = \sqrt{\frac{3}{8}}$ und ungleich großen Kugeln mit einem idealen Atomradienverhältnis $r_A/r_B = \frac{1}{\sqrt{3}}$ errechnet sich sogar eine Packungsdichte, die jene der für gleichartige Kugeln erreichbaren dichtesten Kugelpackungen übersteigt.

In übersichtlicher Weise sind die wesentlichen Aussagen der vorangegangenen Diskussion noch einmal in Tab. 116 zusammengefasst.

19.5.1 Zu nicht-trivialen Gitterkoinzidenzen des IrZn_3

Koinzidenzgitter Im Zusammenhang mit Gitter-Untergitter Beziehungen, wie sie ausführlicher in Abschnitt 19.4.2 besprochen werden, ist das Konzept des Koinzidenzgitters von Interesse. Als Koinzidenzgitter (*coincidence site lattice*, CSL) wird ein Gitter bezeichnet, das aus einer kommensurablen Überlagerung zweier Gitter hervorgeht und sich als Schnittmenge der gemeinsamen Gitterpunkte beider Gitter beschreiben lässt. Ein Koinzidenzgitter umfasst daher üblicherweise eine Teilmenge der Gitterpunkte jedes Einzelgitters. Eine mathematisch-kristallographische Darstellung von Koinzidenzgittern gibt *Grimmer*.^[580] Eine umfassende mathematische Abhandlung

¹⁰⁵Die analoge Rechnung für $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$, ausgehend von $c/a(\text{Co}_2\text{Zn}_{15}) \approx 0,69$, ergibt $c/a(\text{Aristotyp}) \approx 0,61$.

Tab. 116: Merkmale der Strukturbeschreibung des IrZn_3 im AlB_2 - oder ω -Strukturtyp. Angekreuzt sind jeweils die Strukturtypen, die nach dem angegebenen Kriterium eine zutreffendere Beschreibung ermöglichen.

Kriterium	IrZn ₃ als Phase vom ...		
	AlB ₂ -Typ	ω -Typ (hex.)	ω -Typ (tri.)
Entwicklung der Punktlagen im Gruppe-Untergruppe-Stammbaum	×	×	
Symmetriebeziehung zum β -Messingtyp			×
Hexagonales Achsenverhältnis c/a			×
Wellung der primären Netze		×	×

des Koinzidenzproblems in Dimensionen $d \leq 4$ erfolgt durch *Baake* (siehe auch [581] für einen allgemeinen Ansatz).^[582]

Das Auftreten von Koinzidenzgittern in kristallographischen Anwendungen illustriert Abb. 184: Im realen Raum werden Koinzidenzgitter dazu verwendet, um kristallographische Orientierungsbeziehungen an Korn- oder Zwillingsgrenzen von Kristallen und Quasikristallen zu modellieren, im reziproken Raum dienen sie zur Analyse und Interpretation von speziellen Typen der Zwillingsbildung.

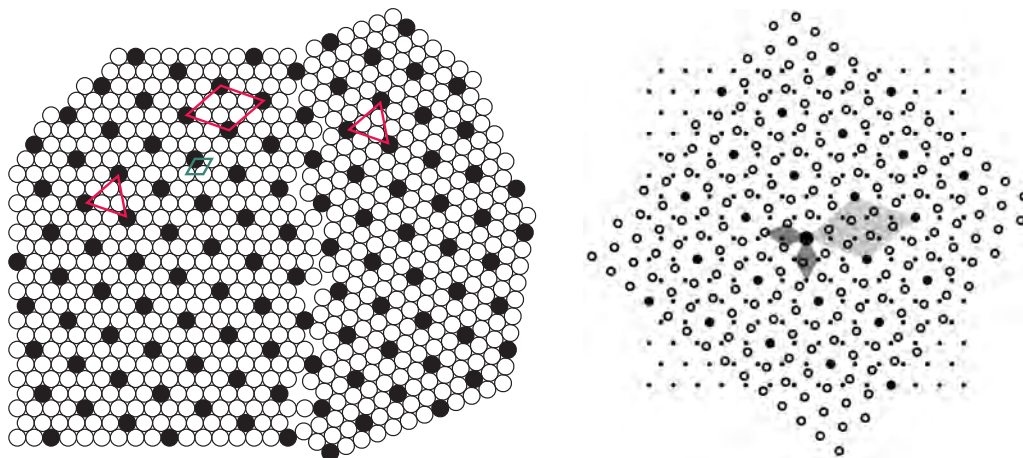


Abb. 184: Zur Bedeutung von Koinzidenzgittern im realen und dualen Raum. Koinzidenzgitter an einer Korngrenze (links): Während das Translationsgitter der Basisstruktur (grüne Elementarzelle) an der Korngrenze abbricht, setzt sich das der Überstruktur (rote Elementarzelle) darüberhinaus ungestört weiter fort. Zwischen den Orientierungen der Kristalle besteht eine Koinzidenzrelation. Das Verhältnis koinzidierender zu nichtkoinzidierender Punkte, d.h. gefüllter zu offener Kreise, bezogen auf die Summe aller Punkte verhält sich im abgebildeten Fall wie $\frac{1}{7} : \frac{6}{7}$. Die Symmetrie innerhalb eines Kornes entspricht hierbei der Ebenengruppe $p6$ (vgl. hierzu auch Fig. 2 in [583], S. 242). Koinzidenzgitter bei einem Zwilling durch partielle (= retikuläre) Meroedrie (rechts, aus [584]): Zwei hexagonale Gitter koinzidieren einfach und mit Koinzidenzindex $\Sigma = 7$ bei Drehung eines Gitters gegenüber dem anderen um einen Winkel von $\phi = \circ$ und unter Festhaltung eines gemeinsamen Gitterpunkts (Ursprung). Kleine gefüllte Kreise markieren die Lagen des Ausgangsgitters, offene mittelgroße Kreise diejenigen seiner dagegen rotierten Kopie. Koinzidierende Punkte sind durch große gefüllte Kreise dargestellt. Dunkelgrau schattierte Bereiche entsprechen den Elementarzellen der jeweiligen Basisgitter, die Zelle des Koinzidenzgitters erscheint hellgrau schattiert.

Wie Abb. 184 zu illustrieren versucht, besitzen Koinzidenzgitter einige Bedeutung im Rahmen typischer kristallographischer Fragestellungen zu Korngrenzen und Zwillingskristallen. Von allgemeinem Interesse ist dabei immer, welche Koinzidenzen für ein vorgegebenes Gitter möglich sind, bzw. wie ein Gitter metrisch beschaffen sein muß, um eine vorgegebene Koinzidenzrelation zu erfüllen. Koinzidenzgitter bilden daher den Gegenstand ausführlicher mathematisch-kristallographischer Forschungen: Arbeiten zu Koinzidenzen kubischer,^[585] hexagonaler^[586] und tetragonaler Gitter^[587], sowie zu ebenen Mustern mit N -facher Drehsymmetrie^[588] spiegeln nur einen Teil der auf diesem Gebiet bereits gewonnenen Einsichten wieder. Die theoretische Beschreibung von Koinzidenzgittern macht hierbei zu großen Teilen Gebrauch von Methoden, die im Zusammenhang mit Gitter-Untergitter Beziehungen entwickelt wurden,^[589] und besitzt Anknüpfungspunkte an noch wenig erforschte Bereiche der Kristallographie, z. B. hinsichtlich der Beschreibung von irrationalen Zwillingsstrukturen^[590] oder im Hinblick auf die Bedeutung ganzzahliger Gitter (vgl. hierzu Abschnitt 19.5.2) für die Beschreibung von Kristallstrukturen.^[591]

Koinzidenzen hexagonaler Gitter Im Zusammenhang mit der Kristallstruktur des IrZn_3 sind speziell die Koinzidenzbeziehungen von allgemeinem Interesse, die im Zusammenhang mit hexagonal primitiven Gittern auftreten können. Hierzu unterscheidet man *allgemeine Koinzidenzen*, die für hexagonale Gitter jedweder Metrik beobachtet werden können, von solchen, die nur für spezielle c/a -Verhältnisse auftreten können, nämlich nur dann, wenn das quadrierte Achsenverhältnis $(c/a)^2$ eine rationale Zahl ist (*spezifische Koinzidenzen*).^[592] Da die experimentell bestimmten Achsenverhältnisse hexagonaler Kristalle die Bedingung $(c/a)^2 \in \mathbb{Q}$ nur annähernd erfüllen, spricht man häufig auch von „Beinahe-Koinzidenzen“ (*near-coincidences*), nicht ohne für die Beschreibung vom jeweiligen Idealfall auszugehen. Die Auswahl der idealen Beschreibung bemüht sich dann, sowohl den Koinzidenzindex Σ wie die Abweichung im quadrierten Achsenverhältnis der Realstruktur zum Idealkristall gleichzeitig möglichst gering zu halten.^[592]

Koinzidenzen des IrZn_3 Im konkreten Fall des IrZn_3 findet man $c/a \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$ und damit $(c/a)^2 \approx \frac{1}{2} \in \mathbb{Q}$, so daß neben den allgemeinen auch spezifische Koinzidenzbeziehungen des zugrundeliegenden hexagonal primitiven Gitters auftreten können. Für den Fall $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0,707107$ beschreibt *Grimmer* die möglichen spezifischen Koinzidenzen.^[593] Eine Übersicht darüber gibt Tab. 117.

Tab. 117: Spezifische Fehlorientierungen (*specific coincidence misorientations*) eines ganzzahligen hexagonalen Gitters mit $s^2 = (c/a)^2 = \mu/\nu = 1/2$ (d. h. $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0,707107$) und Koinzidenzindizes $\Sigma \leq 5$ (entnommen aus [593], zur Nomenklatur siehe ebenda).

Σ	$s = c/a$	μ	ν	ω	Repräsentant			Spiegelebenen als Zwillingsselemente			
					(m, U, V, W)	$\cos \Theta = \cos \Phi$	$\Theta = \Phi/^\circ$	(hkl)	$[uvw]$	(hkl)	$[uvw]$
3	0,7071	1	2	6	2210	1/3	70,529	112	112	11 $\bar{1}$	11 $\bar{1}$
5				6	1100	1/5	78,463	101	213	30 $\bar{2}$	21 $\bar{2}$

Obwohl im Falle des IrZn_3 , vermutlich aufgrund des Vorliegens eines inkommensurablen Modulation, keine Mehrlingsbildung nach diesen Prinzipien gefunden werden konnte, ist die Kenntnis der möglichen Koinzidenzen für eine Analyse der Realstruktur (Korngrenzen, lokale Zwillingsgrenzen,

mögliches Vorliegen von Epitaxie) vorteilhaft. Darüberhinaus illustriert das Vorhandensein des speziellen, spezifische Koinzidenzen ermöglichenden Achsenverhältnisses einen weiteren Aspekt der für das IrZn₃ in mehrfacher Weise zu beobachtenden Pseudosymmetrien.

19.5.2 Franks kubisch hexagonales Gitter, Ganzzahlige Gitter und Pseudosymmetrien

Ganzzahlige Gitter, Zonen und Untergitter mit spezieller Symmetrie Der Ausgangspunkt der weiteren Betrachtungen ist die zunächst allgemeingültige Beobachtung (Abb. 185), daß die Häufigkeitsverteilung hexagonaler Kristallstrukturen als Funktion des Achsenverhältnisses $\gamma = c/a$ signifikante Maxima aufweist.^[594]

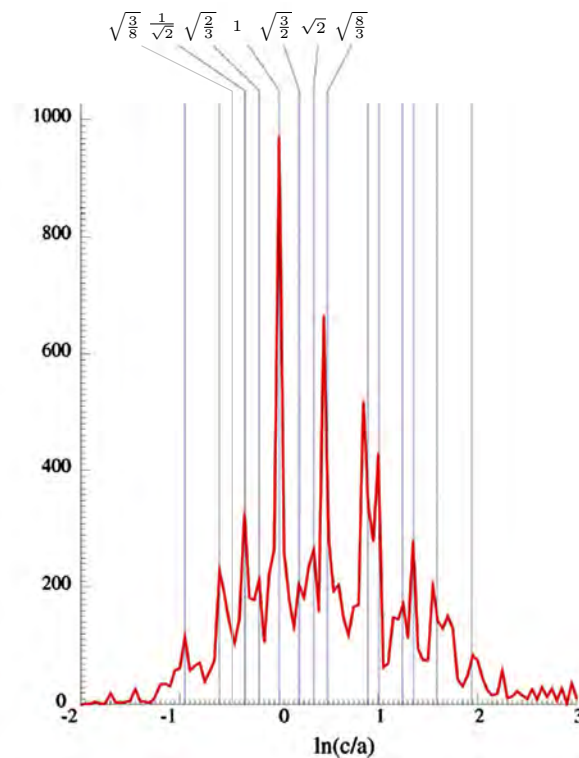


Abb. 185: (in angepasster Darstellung entnommen aus [18]). Häufigkeitsverteilung der logarithmierten Achsenverhältnisse $\ln(c/a)$ von 12 120 hexagonalen Kristallstrukturen aus der ICSD^[515] (Stand 2005). Als Intervallbreite wurde $\delta = 0,05$ gewählt. Die Verteilung zeigt eine Reihe signifikanter Maxima, die praktisch alle speziellen c/a -Verhältnissen zugeordnet werden können, die sich dadurch auszeichnen, daß die dazugehörigen Gitter ganzzahlig sind. So beschreibt das globale Maximum der Verteilung, das 973 Kristallstrukturen repräsentiert, den isometrischen Fall $c/a = 1$. Als zweithäufigste Klasse folgen die hexagonalen Kristallstrukturen, für deren Gitter annähernd ein Achsenverhältnis von $c/a = \sqrt{8/3}$ erfüllt ist, das den idealen Wert für die hexagonal dichteste Packung von Atomen darstellt. Weitere deutliche Maxima lassen sich den in dieser Arbeit erwähnten Gittern mit Achsenverhältnissen nahe bei $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ (FHCL*, Rang 5), $c/a = \sqrt{2}$ (ω^* -Typ mit idealem c/a , Rang 7) und $c/a = \sqrt{3/2}$ (FHCL, Rang 10) zuordnen. Für $c/a = \sqrt{3/8}$ (ω -Typ mit idealem c/a , $\ln(c/a) \approx -0,49$) findet man immer noch eine beachtliche Anzahl an Repräsentanten, ohne allerdings eine signifikante Häufung gegenüber *beiden* benachbarten Intervallen festzustellen.

Insbesondere liegen die Häufigkeitsmaxima hinreichend nahe bei ausgezeichneten rationalen Werten von γ^2 .^[18,19] Die dazugehörigen Gitter zählen zu den Ganzzahligen Gittern, die sich dadurch auszeichnen, daß die dazugehörigen metrischen Tensoren rein aus rationalen Tensorelementen bestehen.^[136] Darunter befinden sich der isometrische Fall mit $\gamma^2 = 1$, die Idealverhältnisse $\gamma^2 = \frac{8}{3}$

für die hexagonal dichteste Kugelpackung und $\gamma^2 = \frac{3}{8}$ für die hexagonale bzw. trigonale ω -Phase, sowie das des sogenannten „kubisch“ hexagonalen Gitters, zuerst beschrieben durch *Frank*,^[98] mit $\gamma^2 = \frac{3}{2}$.

Franks kubisch hexagonales Gitter Neben der Möglichkeit spezifischer Gitterkoinzidenzen, die an die Bedingung $(c/a)^2 \in \mathbb{Q}$ geknüpft sind, existiert speziell für den Fall $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow (c/a)^2 = \frac{1}{2} \in \mathbb{Q}$ ein weiterer bemerkenswerter Fall von metrischer Pseudosymmetrie: ein hexagonales Gitter mit diesem Achsenverhältnis ist pseudo-kubisch.

Zur Erklärung bezieht man sich hierbei besser auf den Wert $c/a = \sqrt{\frac{3}{2}} \Rightarrow (c/a)^2 = \frac{3}{2} \in \mathbb{Q}$, der im konkreten Fall des IrZn_3 dem reziproken c^*/a^* -Verhältnis entspricht.¹⁰⁶ Ein solches hexagonales Achsenverhältnis ist charakteristisch für das sogenannte kubisch hexagonale Gitter von *Frank* (*Frank's cubic hexagonal lattice*, FCHL).^[98] Dies rührt daher, daß sich ein zweidimensionales hexagonales Gitter senkrecht zu einer der kubischen Raumdiagonalen in ein dreidimensionales kubisch primitives Gitter einbetten läßt. Gleiches gilt dann für ein dreidimensionales hexagonales Gitter bei geeigneter Wahl des hexagonalen Achsenverhältnisses. Weil die Gitterkonstante des zweidimensionalen Gitters einer kubischen Flächendiagonale entspricht ($a_h = \sqrt{2}a_c$), und die hexagonale c -Achse mit einer kubischen Raumdiagonale koinzidiert ($c_h = \frac{1}{2}\sqrt{3}a_c$), ergibt sich zwanglos das entsprechende hexagonale Achsenverhältnis von $c/a = \sqrt{\frac{3}{2}}$. Im Fall des zweidimensionalen hexagonalen Gitters ist es gebräuchlich eine Indizierung durch einen, notwendigerweise redundanten, Satz von *drei* Basisvektoren vorzunehmen: $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, sowie $\mathbf{a}_3 = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$. Dies besitzt den Vorteil, die hexagonale Symmetrie besser abzubilden. In gleicher Weise kann ein dreidimensionales hexagonales Gitter durch einen Satz von vier Basisvektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{c}$ definiert werden. Die dazugehörige Indizierung durch *Miller-Bravais* Indizes $h k i l$, mit $i = -(h+k)$,^[595-598] führte *Frank* zur Beschreibung der Einbettung in bzw. Projektion aus einem vierdimensionalen hyperkubischen Gitter,^[98] das heute seinen Namen trägt.¹⁰⁷

Ein solches hexagonales Gitter zeichnet sich durch die Existenz nicht-trivialer hexagonaler und quadratischer Zonen und Untergitter aus^[137] (dies gilt gleichermaßen für das reale und das reziproke Gitter; Abb. 186),¹⁰⁸ sowie durch das Vorliegen hexagonaler und quadratischer Symmetrie in Projektionen des Gitters entlang ausgezeichneter kristallographischer Richtungen (Abb. 187).

Im Falle des IrZn_3 entspricht das reziproke Gitter dem eigentlichen FCHL, während das Gitter im Realraum dem reziproken FCHL entspricht. Tab. 118 enthält eine Zusammenstellung von Basisvektortripeln, welche jeweils ein hexagonales oder tetragonales Untergitter zu einem hexagonalen Gitter mit den pseudo-kubischen hexagonalen Achsenverhältnissen von $(c/a)_h = \sqrt{3/2}$

¹⁰⁶Sei $c/a = \gamma$, dann erfolgt die Umrechnung des realen in das reziproke Achsenverhältnis im Falle hexagonaler Gitter nach der Formel: $\gamma^* = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma^{-1}$. Nebenbei sei auf die Nähe dieses idealen c/a -Verhältnisses $\sqrt{\frac{3}{8}} \approx 0,612$ zu jenem des *goldenen Schnittes*, in der Formulierung als $1/\tau = \tau - 1 \approx 0,618$, verwiesen – was in diesem Fall wohl nur eine zufällige Übereinstimmung bedeutet.

¹⁰⁷Diese Sichtweise kann auch auf andere Gitter ausgedehnt werden, neben dem hexagonalen Gitter in zwei Dimensionen (mathematische Bezeichnung: A_2 -Gitter^[488]) z. B. auch auf das kubisch flächenzentrierte Gitter in drei Dimensionen (A_3 -Gitter^[488]).^[599]

¹⁰⁸Den Zusammenhang zwischen Kristallzonen und ihrer Verträglichkeit mit Gittern bestimmter Symmetrie beleuchtet z. B. [600].

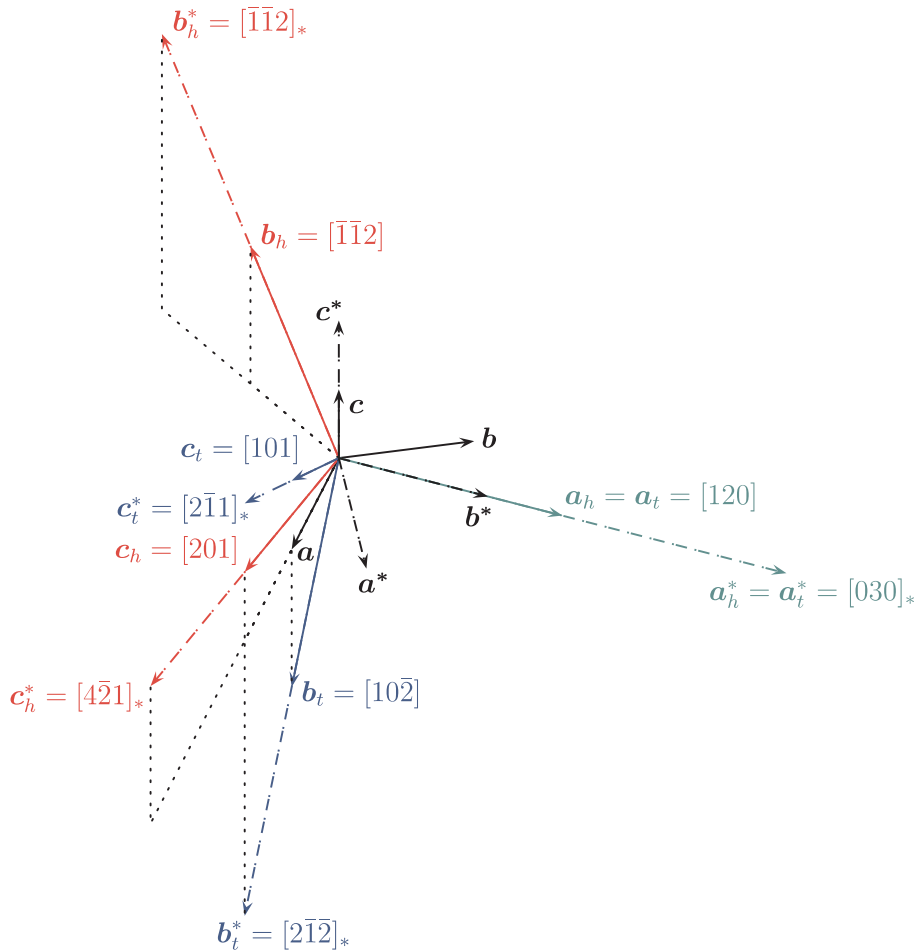


Abb. 186: Parallelprojektion einer maßstäblichen (längen- und winkeltreuen) Skizze der Basisvektoren der hexagonalen und tetragonalen Untergitter zum ganzzahligen Gitter des IrZn_3 mit $(c/a)^2 = \frac{1}{2} \in \mathbb{Q}$. Die realen Gitter sind jeweils durch durchgezogene, die reziproken Gitter durch gestrichelte Linien dargestellt. Reziproke Größen sind außerdem durch einen * markiert. Die gemeinsamen Zonenachsen der hexagonalen und tetragonalen Zonen sind grün hervorgehoben, die Basisvektoren der hexagonalen Zone rot und jene der tetragonalen Zone blau. Gepunktet dargestellte Linien dienen der Orientierung.

und $(c/a)_h = 1/\sqrt{2}$ (reales und reziprokes Achsenverhältnis von *Franks* kubisch hexagonalem Gitter^[98]) aufspannen, und zwar sowohl im realen wie im reziproken Raum (Tab. 118).¹⁰⁹

Ähnliches beobachtet man im Falle des IrZn_2 . Abb. 189 zeigt die Feinbereichselektronenbeugung entlang einer Zonenachsenorientierung mit pseudo-hexagonaler Symmetrie der *Bragg*-Reflexe. Die Zonenachse entspricht hierbei ausdrücklich *nicht* der trivialerweise hexagonalen Richtung $[001]$, was durch Ausmaß und (nicht-hexagonaler) Eigensymmetrie der ausgeprägten diffusen Streuantteile belegt wird. Im Schnitt $hk0$ des IrZn_2 wird dagegen nur sehr schwache diffuse Streuung mit hexagonaler Eigensymmetrie beobachtet (siehe Abb. 297 in Abschnitt 24).

Eine ausführliche Berechnung hexagonaler und tetragonaler Zonen und Untergitter für ganzzahlige Gitter im allgemeinen gibt *Janner*.^[137] Ein ganzzahliges Gitter ist dadurch charakterisiert, daß

¹⁰⁹Eine zweite intermetallische Phase, die sich durch ein hexagonales Achsenverhältnis von $c/a = 1/\sqrt{2}$ auszeichnet, ist das $Z\text{-SmMg}_3\text{Zn}_6$, ein hexagonaler Approximant eines ikosaedrischen Quasikristalls. Die Elektronenbeugungsdiagramme dieser Phase sind entlang der Zonenachse $[101]$, $[1\bar{1}1]$ und $[1\bar{1}2]$ jeweils pseudo-dekagonal, (nicht-trivial) pseudo-hexagonal und pseudo-tetragonal.

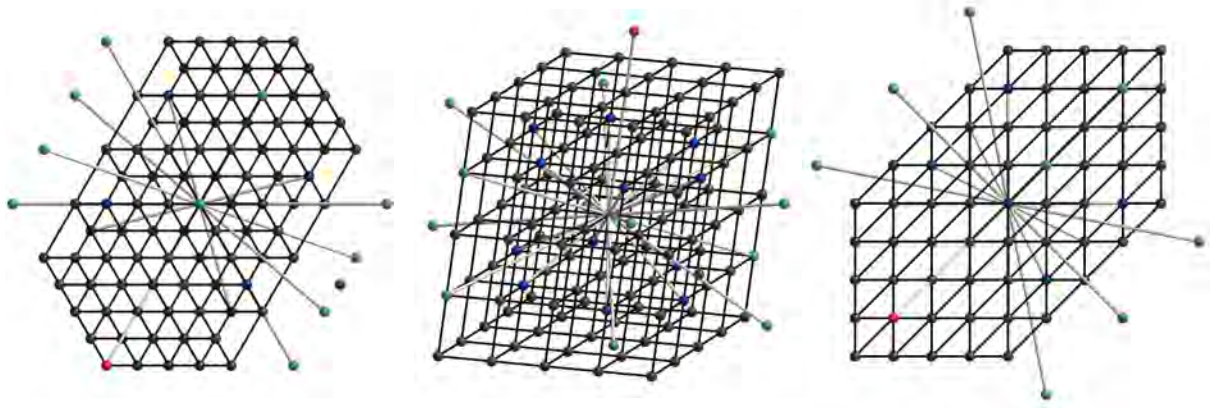


Abb. 187: Parallelprojektionen eines hexagonalen Gitters mit Achsenverhältnis $(c/a)^* = \sqrt{3/2}$ und $\gamma^* = 60^\circ$. Das abgebildete Gitter entspricht damit dem reziproken Gitter des IrZn_3 . Abgebildet sind die Projektionen entlang $[221]^* \cong [421]$ (links, hexagonale Symmetrie, Richtungen der grünen Punkte) und $[111]^* \cong [211]$ (rechts, tetragonale Symmetrie, Richtungen der blauen Punkte). Die ausgezeichnete Richtung, in der die Projektion des hexagonalen Gitters trivialerweise hexagonale Symmetrie besitzt (d. h. entlang $[001]$), ist durch einen roten Punkt hervorgehoben. Abb. 188 zeigt die entsprechenden Projektionen des intensitätsgewichteten reziproken Gitters eines Beugungsexperiments an IrZn_2 (swe07m-ii).

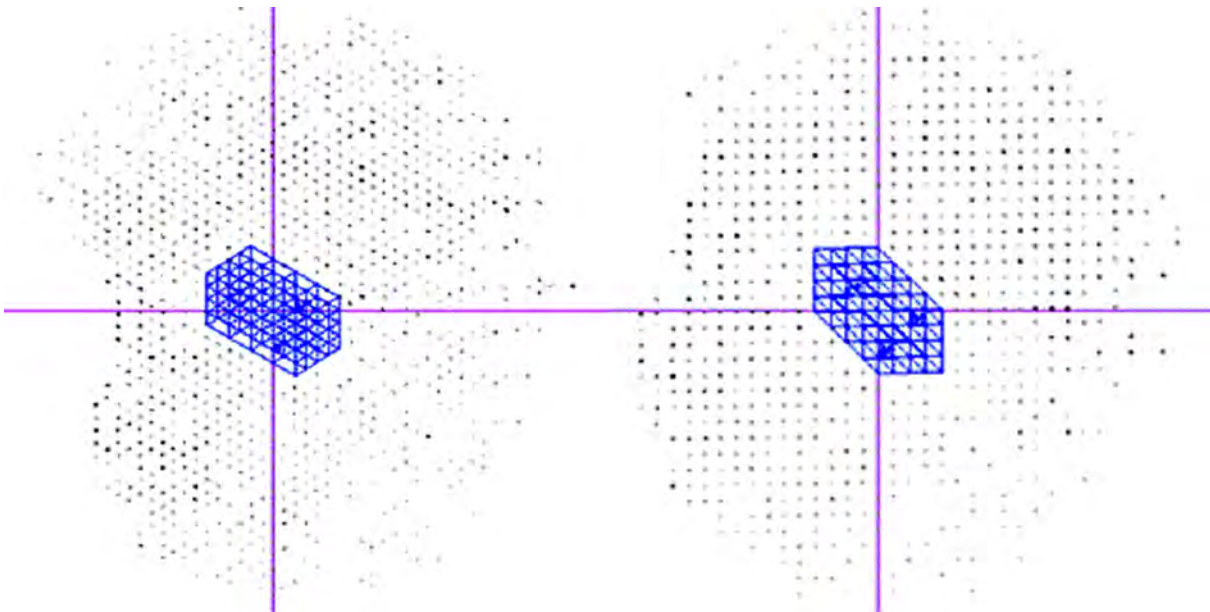


Abb. 188: Projektionen des intensitätsgewichteten reziproken Gitters einer hexagonalen Phase mit $c/a \approx 1/\sqrt{2}$ (hier: IrZn_2 , swe07m-ii). Abgebildet sind die Projektionen entlang $[221]^* \cong [421]$ (links, hexagonale Symmetrie) und $[111]^* \cong [211]$ (rechts, tetragonale Symmetrie).

der metrische Tensor, der das Gitter definiert, nur ganzzahlige Elemente enthält.^[136] Dies ist im Falle hexagonaler Gitter immer dann der Fall, wenn das quadrierte hexagonale Achsenverhältnis rational ist. Äquivalent hierzu ist die Feststellung, daß ein Gitter Λ genau dann ganzzahlig ist, wenn

$$\Lambda \subseteq \Lambda^* \subseteq \frac{1}{\det \Lambda} \Lambda \quad (19.5.4)$$

erfüllt ist ([488], S. 48). Ausgehend von einem hexagonalen Gitter mit $c/a = 1/\sqrt{2}$ kann man deshalb zu einem hexagonalen Untergitter mit $c/a = \sqrt{3/2}$ (dem Achsenverhältnis des reziproken Gitters) gelangen, und von diesem Untergitter erneut zu einem Untergitter mit $c/a = 1/\sqrt{2}$.

Tab. 118: Basisvektortripel hexagonaler (Index h) und tetragonaler (Index t) Untergitter von hexagonalen Gittern des realen und reziproken Raumes mit pseudo-kubischen hexagonalen Achsenverhältnissen von $(c/a)_h = \sqrt{3/2}$ und $(c/a)_h = 1/\sqrt{2}$ (= reziproke Achsenverhältnisse im hexagonalen Gitter). Siehe hierzu auch Abb. 186 für eine graphische Darstellung eines Teils der Basisvektoren (bezogen auf das Gitter mit $(c/a)_h = 1/\sqrt{2}$).

		$(c/a)_h = \sqrt{3/2}$		$(c/a)_h = 1/\sqrt{2}$	
$\gamma_h = 120^\circ$	Λ_h	$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a}_h = [0\ 3\ 0] \\ \mathbf{b}_h = [\bar{1}\ \bar{2}\ 2] \\ \mathbf{c}_h = [4\ 2\ 1] \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a}_t = [0\ 3\ 0] \\ \mathbf{b}_t = [2\ \bar{1}\ 2] \\ \mathbf{c}_t = [2\ 1\ 1] \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a}_h = [1\ 2\ 0] \\ \mathbf{b}_h = [\bar{1}\ \bar{1}\ 2] \\ \mathbf{c}_h = [2\ 0\ 1] \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a}_t = [1\ 2\ 0] \\ \mathbf{b}_t = [1\ 0\ \bar{2}] \\ \mathbf{c}_t = [1\ 0\ 1] \end{array} \right.$
		$(c^*/a^*)_h = 1/\sqrt{2}$	$(c^*/a^*)_h = \sqrt{3/2}$		
$\gamma_h^* = 60^\circ$	Λ_h^*	$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a}_h^* = [\bar{1}\ 2\ 0]^* \\ \mathbf{b}_h^* = [0\ \bar{1}\ 2]^* \\ \mathbf{c}_h^* = [2\ 0\ 1]^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a}_t^* = [\bar{1}\ 2\ 0]^* \\ \mathbf{b}_t^* = [\bar{1}\ 0\ 2]^* \\ \mathbf{c}_t^* = [1\ 0\ 1]^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a}_h^* = [0\ 3\ 0]^* \\ \mathbf{b}_h^* = [\bar{1}\ \bar{1}\ 2]^* \\ \mathbf{c}_h^* = [4\ \bar{2}\ 1]^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a}_t^* = [0\ 3\ 0]^* \\ \mathbf{b}_t^* = [2\ \bar{1}\ 2]^* \\ \mathbf{c}_t^* = [2\ \bar{1}\ 1]^* \end{array} \right.$

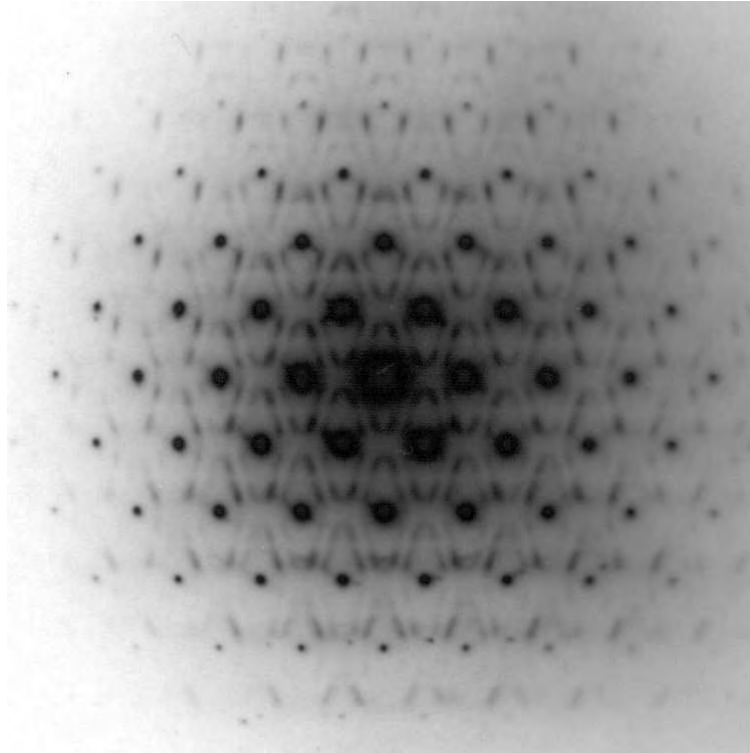


Abb. 189: Feinbereichelctronenbeugung des IrZn_2 mit pseudo-hexagonaler Symmetrie der *Bragg*-Reflexe und davon abweichender, nicht-hexagonaler Symmetrie der diffusen Streuung. Dies belegt das Vorliegen einer nicht-trivialen (pseudo-)hexagonalen Zone (siehe [137]).

Auf diese Weise existieren unendliche Serien von hexagonalen Untergittern auf immer größeren Längenskalen (entsprechend einer Art Inflationssymmetrie). Daneben existieren außerdem kubische Untergitter, die sich infolge des pseudo-kubischen Achsenverhältnisses quasi von selbst ergeben. Ganzzahlige Gitter besitzen hierbei noch kaum erforschte aber in Ansätzen faszinierende Beziehungen zu höherdimensionalen Punktgruppen.^[601]

Invarianz der pseudokubischen Metrik Im Lichte dieser Erkenntnisse zeichnet sich die durch den isomorphen Übergang $P6_2 \xrightarrow{i7} P6_2$ beschriebene Basistransformation dadurch aus, daß sie die pseudo-kubische Metrik der ω -Phase annähernd erhält. Den metrischen Zusammenhang zwischen dem idealen Achsenverhältnis der ω -Phase

$$c/a(\omega\text{-IrZn}_2) = \sqrt{\frac{3}{8}} \quad (19.5.5)$$

und dem als ideal angenommenen Achsenverhältnis des IrZn_3

$$c/a(\text{IrZn}_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (19.5.6)$$

verdeutlicht die folgende Äquivalenzumformung

$$\sqrt{\frac{3}{8}} \cdot \frac{3}{\sqrt{7}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 9}{8 \cdot 7}} = \sqrt{\frac{27}{56}} = \sqrt{\frac{27 \cdot 1}{28 \cdot 2}} = \sqrt{\frac{27}{28}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (19.5.7)$$

Der Faktor $\frac{3}{\sqrt{7}}$ entspricht hierin der Skalierung der Gitterparameter infolge der Transformation von der Basis- zur Überstruktur. Die metrische Beziehung zwischen den Gittern der ω -Phase und des IrZn_3 ist zwar mathematisch nicht exakt erfüllt,¹¹⁰ der numerische Unterschied liegt mit einer Abweichung $< 2\%$ ($\sqrt{\frac{27}{28}} \approx 0,982$) aber im Bereich erwartbarer, natürlich auftretender Schwankungen der Achsenverhältnisse.

Pseudosymmetrien des IrZn_3 und weiterer intermetallischer Phasen Die Bedeutung ganzzahliger Gitter für die Strukturbeschreibung intermetallischer Phasen, für die IrZn_3 nur ein Beispiel geben kann, liegt vor allem darin, auf das Phänomen der Pseudosymmetrie aufmerksam zu machen, die über die kristallographische Raumgruppensymmetrie hinausgehend, Teilstrukturen aufeinander abbilden bzw. zueinander in Beziehung setzen kann und damit eine Reduktion der zur Strukturbeschreibung mindestens notwendigen Parameter ermöglicht.¹¹¹ Systeme die durch eine Pseudosymmetrie der erwähnten Art ausgezeichnet sind, zu deren Beschreibung jedoch nicht die volle Symmetrie verwendet wird, sind hochkorreliert und enthalten dementsprechend viel redundante Information. Ganzzahlige Gitter treten hierbei in Zusammenhängen auf, die zunächst erstaunlich erscheinen mögen, z. B. im Zusammenhang mit kristallographischen Skalierungsgesetzen, welche die strukturelle Organisation sphärischer Viruspartikel bestimmen.^[602, 603] Der ganze Umfang ihrer Bedeutung im Zusammenhang mit der Beschreibung hochkorrelierter Systeme ist hierbei jedoch noch unerforscht.^[604] Tab. 119 gibt einen Überblick über einige andere intermetallische Phasen, deren reale oder reziproke Gitter in Beziehung zum FCHL stehen.

¹¹⁰sie wäre allerdings für solche Überstrukturvarianten der ω -Phase exakt erfüllt, für welche die Transformation des c/a -Verhältnisses mit dem Faktor $\frac{2}{\sqrt{3}}$ erfolgte. Hexagonale Untergitter mit einem um den Faktor $\sqrt{3}$ vergrößerten a -Gitterparameter sind prinzipiell möglich, allerdings ist eine Verdreifachung des c -Gitterparameters die Voraussetzung für das Auftreten von drei- oder sechszähligen Schraubenachsen. Der Faktor $\frac{3}{\sqrt{7}}$ erscheint in diesem Sinne als die nächstbeste Skalierung, wenn die pseudokubische Metrik erhalten bleiben soll.

¹¹¹Pseudosymmetrie tritt dann auf, wenn ein wesentlicher Teil einer Struktur eine höhere Symmetrie erfüllt, als die gesamte Struktur. Pseudosymmetrie kann hierbei auch nicht-klassische Symmetrien umfassen, jenseits der Beschreibung einer Struktur mittels der kristallographischen Raumgruppen. Ein solches Beispiel stellen multimetrische Symmetrien dar (siehe hierzu z. B. die Diskussion in [18]).

Tab. 119: Auswahl intermetallischer Systeme, in denen Phasen mit hexagonaler Metrik und Achsenverhältnissen von $c/a = \sqrt{\frac{3}{2}}$ bzw. $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ vorgefunden werden.

Phase bzw. System	c/a (c^*/a^*)	Lit.
ω -Phasen		[532]
B8-Typ (NiAs/Ni ₂ In) Phasen		[605]
Al-Cr, Al-Mn	$\sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)$	[405]
μ -Al ₄ Cr, μ -Al ₄ Mn		[606]
Al-Cu-Ni		[607, 608]
Ni ₂ Al ₃ -Typ Phasen		[609]
IrZn ₃ , Ir(Mg,Zn) ₃ , IrZn ₂	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{3}{2}} \right)$	diese Arbeit
Z-Zn ₆ Mg ₃ Sm		[610]

Zusammenfassung Die vorgestellten metrischen Beziehungen zwischen IrZn₂ und IrZn₃, den ω -Phasen und Franks „kubisch“-hexagonalem Gitter sind nachfolgend noch einmal zusammengefasst:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \omega\text{-Phasen} & \sqrt{\frac{3}{8}} & \xleftarrow{\langle \rangle_h^*} & \sqrt{2} & \xleftarrow{\langle \rangle^{-1}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \xleftarrow{\langle \rangle_h^*} & \sqrt{\frac{3}{2}} & \text{FCHL} \\
 \approx 0,6124 & & & \approx 1,4142 & & \approx 0,7071 & & \approx 1,2247 & \\
 \Lambda & \text{IrZn}_2 & & \Lambda^* & & \Lambda & \text{IrZn}_3 & \Lambda^* & \\
 & & & & & & & & (19.5.8)
 \end{array}$$

Mit $\langle \rangle_h^*$ bzw. $\langle \rangle^{-1}$ sind hierbei jeweils reziproke Operationen bezeichnet, einmal kristallographisch, auf das hexagonale Gitter bezogen, einmal rein mathematisch gemeint.

Die metrischen Beziehungen beruhen hierbei auf der Darstellbarkeit der jeweiligen hexagonalen Achsverhältnisse, in quadrierter Form, durch rationale Zahlen, speziell als Quotient *kleiner* ganzer Zahlen

$$\mu/\nu = (c/a)^2 . \tag{19.5.9}$$

Damit einhergehend sind die metrischen Tensoren für das reale und reziproke Gitter ebenfalls durch rationale Einträge gekennzeichnet, die, eine geeignete Skalierung vornehmend, sich in rein ganzzahlige Einträge umwandeln lassen. Demzufolge spricht man auch von ganzzahligen Gittern. Als besondere Eigenschaft dieser ganzzahligen Gitter ergeben sich dann spezifische Fehlorientierungen (Gitterkoinzidenzen) und nicht-triviale Symmetrien.

Die Bedeutung von Pseudosymmetrie bei Kristallstrukturen liegt ebenso wie die der herkömmlichen, durch die Raumgruppe beschriebenen Symmetrie in einer Reduktion freier Parameter begründet. Pseudosymmetrische Systeme sind hochkorreliert, weshalb zu ihrer Beschreibung weniger Parameter ausreichen, als wenn man die Raumgruppensymmetrie allein berücksichtigt. Übertragen auf die Kristallstruktur des IrZn₃ lässt sich diese strukture geometrisch in ziemlich guter Näherung statt durch $20 \times 3 = 60$ unabhängige Koordinatentripel (x, y, z) durch zwei, jeweils zweiparametrische, modularithmetische Beziehungen zur Berechnung der Idealkoordinaten, einen Faktor zur Berechnung der Defektanordnung und eine Gitterkonstante beschreiben. Auch die Beschreibung als inkommensurabel modulierte Phase ist Ausdruck von Pseudosymmetrie,^[77]

insofern die (3+2)-dimensionale Überraumgruppe in der Regel zusätzliche Symmetrieelemente enthält, die in ihrer Art in keiner dreidimensionalen Raumgruppe enthalten sind bzw. sein könnten.

19.6 Geometrisch-topologische Analyse der primären und sekundären Netze

Die Ausbildung einer Überstruktur ist allgemein das Resultat einer strukturellen Ausdifferenzierung. Im Falle des IrZn_3 erfolgt die strukturelle Ausdifferenzierung sowohl innerhalb der primären Netze (durch formale Defektbildung), als auch innerhalb der sekundären Netze (durch die spezielle Verteilung der Atome der Minoritätskomponente). Die folgenden Abschnitte beleuchten dies im Einzelnen.

19.6.1 Auswirkungen der Überstrukturbildung auf die Koordinationsumgebungen der Atome

Die strukturelle Ausdifferenzierung, die mit der Bildung der Überstruktur einhergeht, äußert sich unter anderem durch eine geringfügige Auslenkung der Atompositionen aus ihren idealen Lagen in der Basisstruktur. Dadurch verändern sich die interatomaren Abstände und somit die geometrischen Verhältnisse, zum Teil auch der topologische Charakter der Koordinationsumgebungen. Um die Auswirkungen der geringen lokalen Veränderungen wahrnehmen zu können, wird eine eindeutige Bestimmbarkeit der Koordinationsverhältnisse, dargestellt durch die Koordinationszahl und das Koordinationspolyeder, vorausgesetzt. Dies wird durch eine *Dirichlet*-Zerlegung der Kristallstruktur in atomare Wirkungsbereiche gewährleistet.

Ausgangs- und Referenzpunkt der folgenden Betrachtung ist eine ideale Struktur vom Typ der hexagonalen ω -Phase mit $a = 1118,29/\sqrt{7} = 422,67$ pm und $c = 796,23/3 = 265,41$ pm. Aus Abb. 211 lässt sich entnehmen, daß für das vorliegende Achsverhältnis von $c/a \approx 0,628$ die Koordinationsumgebung der Ir-Atome (*Wyckoff*-Lage 1a) durch ein Polyeder mit 14 Eckpunkten in Form eines zweifach basisflächenüberkappten hexagonalen Prismas beschrieben wird. Das Koordinationspolyeder der Zn-Atome (*Wyckoff*-Lage 2d) besitzt 11 Eckpunkte in der Anordnung eines allseits flächenüberkappten trigonalen Prismas, des sogenannten *Edshammar*-Polyeders.^[611, 612] Ein solches Polyeder kann man sich aus zwei, um 60° gegeneinander verdrehte und an drei Eckpunkten miteinander verknüpfte Würfelhälften aufgebaut denken, wodurch sich $2 \times 7 - 3 = 11$ Eckpunkte, sowie sechs Vierecks- und sechs Dreiecksflächen, insgesamt also zwölf Flächen ergeben. Die Vertexkonfiguration ist 4^3 , an den zwei verbliebenen Würfecken, an denen je drei Quadrate aneinanderstoßen, $3^2 4^2$ an weiteren sechs Eckpunkten und $3 4 3 4$ an den drei gemeinsamen Verknüpfungspunkten der Würfelhälften. Das Volumen der Ir-zentrierten *Dirichlet*-Domäne beträgt $V_{\text{DD}} = 14,360 \times 10^6$ pm³, das der Zn-zentrierten $V_{\text{DD}} = 13,351 \times 10^6$ pm³.

Die Analyse der AlB_2 -artigen Überstruktur des IrZn_3 bietet naturgemäß ein weitaus vielschichteres Bild der Koordinationsverhältnisse. Einen Eindruck hiervon mögen die in Tab. 120 aufgeführten Angaben vermitteln. Im einzelnen sind aufgeführt: die Anzahl der Ecken v , Kanten e und Flächen f des *Voronoi*-Polyeders, letztere nach der Eckenzahl i der polygonalen Flächen

f_i aufgeschlüsselt, sowie das vom Voronoi-Polyeder eingeschlossene Volumen V_{DD} . Das Volumen der *Dirichlet*-Domänen schwankt hierbei grob um das mittlere Atomvolumen, das für IrZn₃ bei $\langle V_{\text{Atom}} \rangle \approx 14,2 \times 10^6 \text{ pm}^3$ liegt. Da die vorgenommene *Dirichlet*-Partitionierung nach der Potenzebenenmethode lückenlos und überlappungsfrei den Raum aufteilt, entsprechen die in Tab. 120 angegebenen Volumina in der Summe dem Volumen einer asymmetrischen Einheit und somit gemäß

$$V = 3 \sum_i V_{\text{DD}}(A_i) = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \approx 862,34 \times 10^6 \text{ pm}^3 \quad (19.6.1)$$

dem Volumen der Elementarzelle. Weiterhin enthält Tab. 120 Angaben zur Koordinationszahl CN und zu den minimalen, mittleren und maximalen interatomaren Abständen, d_{min} , $\langle d \rangle$, d_{max} , sowie zur Differenz

$$\Delta d = d_{\text{max}+1} - d_{\text{max}}, \quad (19.6.2)$$

welche der Größe der „Lücke“ im Abstandshistogramm entspricht, bis zu der Atome als koordinierend gezählt wurden. Wie der Vergleich der Flächenzahl f des *Voronoi*-Polyeders mit der Eckenzahl CN des Koordinationspolyeders zeigt, wurde in der Mehrzahl der Fälle von der eigentlich dualen Definition beider konvexer Körper abgewichen, so daß $\text{CN} \leq f$ gilt. Dies wird an einigen Beispielen noch im einzelnen begründet. Schließlich ist eine Kennzeichnung der Polyeder angegeben. Was in der Idealstruktur für die Atome des sekundären Netzes zweifach basisflächenüberkappte hexagonale Prismen wären (CN 14, Eckfolge 1 : 6 : 6 : 1), sind in der realisierten Struktur, bis auf das kaum veränderte Polyeder des Atoms Zn7, entweder Ikosaeder (2×, CN 12, Eckfolge 1 : 5 : 5 : 1) oder hybride Polyeder mit der Eckfolge 1 : 5 : 6 : 1 bzw., relative Orientierungen berücksichtigend, 1 : 6 : 5 : 1 (4×, CN 13). Die Koordinationspolyeder der Atome des primären Netzes sind zum Teil unverändert *Edshammar*-Polyeder (3×, CN 11, Eckfolge 1 : 3 : 3 : 3 : 1) oder durch Überkappung einzelner Flächen daraus entstandene Varianten (4×, CN 13, 14, komplexe Eckfolgen). Vereinzelt können auch ikosaedrische Koordinationsumgebungen beobachtet werden, die sich meist sogar durch besonders ausgeprägte Lücken im Abstandsdiagramm auszeichnen. Besonders erwähnenswert ist, daß sich unter den Atomen mit ikosaedrischer Koordination dasjenige befindet, Zn40, das der Defektstelle zugeordnet ist. Entgegen der mit den Mängeln der Verfeinerung als kommensurable Näherungsstruktur behafteten Form der Auslenkungsparameter ist dieses Koordinationspolyeder hinsichtlich einiger Dispersionsmaße der Abstandsverteilung, ausgedrückt als eine niedrige Standardabweichung innerhalb enger Grenzwerte, signifikant regulärer als die anderen Koordinationspolyeder der Struktur und wird diesbezüglich unter den Ikosaedern nur durch das um Atom M1 befindliche übertroffen.

Eine zweite bemerkenswerte Besonderheit betrifft die Koordinationspolyeder derjenigen Atome (Zn31 bis Zn34), die der Defektstelle unmittelbar benachbart sind. Die Polyeder mit der Koordinationszahl 14 lassen sich als hybride Polyeder auffassen, die zu einem Teil, auf der abgewandten Seite der Defektstelle, aus einem Fragment des *Edshammar*-Polyeders bestehen (Abb. 190 rot), an das sich lateral, in Richtung der Defektstelle, ein Ikosaederfragment anschließt (Abb. 190 blau). Dem bestem Wissen nach zu urteilen, ist ein solchermaßen aufgebautes Polyeder bisher in der einschlägigen Literatur nicht beschrieben worden - der Klassifikation und Einordnung desselben ist daher der folgende Abschnitt gewidmet.

Tab. 120: *Dirichlet*-Partitionierung und Analyse der Koordinationsumgebungen für IrZn₃. Als Gitterparameter wurden $a = 1118,29(7)$ pm und $c = 796,23(6)$ pm verwendet. Das Volumen V_{DD} der Dirichlet-Domänen ist in Einheiten von 10^6 pm^3 , alle Abstände d sind in pm angegeben. Die Numerierung der Atome erfolgt nach der graphentheoretischen Distanz zur Defektstelle, wie in Abschnitt 19.6.4 eingehender beschrieben.

Atom	<i>Dirichlet</i> -Domäne/ <i>Voronoi</i> -Polyeder									Koordinationspolyeder					
	v	e	f	f_3	f_4	f_5	f_6	f_7	V_{DD}	CN	d_{\min}	$\langle d \rangle$	d_{\max}	Δd	Polyedertyp
M1	20	30	12	–	–	12	–	–	13,952	12	261,2	269(6)	279,1	115,9	Ikosaeder
M2	22	33	13	–	3	6	4	–	14,171	13	253,5	276(21)	331,9	71,5	1 : 5 : 6 : 1
M3	24	36	14	–	3	6	5	–	14,957	13	253,5	282(21)	328,0	63,6	1 : 6 : 5 : 1
Ir4	22	33	13	–	1	10	2	–	14,105	13	254,1	274(13)	300,9	104,4	1 : 5 : 6 : 1
Ir5	22	33	13	1	–	9	3	–	13,645	12	256,2	267(9)	289,0	83,2	Ikosaeder
Ir6	22	33	13	–	1	10	2	–	13,983	13	251,8	274(19)	330,3	75,0	1 : 6 : 5 : 1
Zn7	26	39	15	–	4	4	7	–	15,356	14	251,8	288(23)	339,7	58,4	1 : 6 : 6 : 1
Zn14	26	39	15	–	4	4	7	–	14,419	11	255,9	271(9)	281,6	58,7	<i>Edshammar</i>
Zn11	24	36	14	–	1	10	3	–	14,637	13	255,9	280(19)	318,8	58,9	Ikosa/ <i>Edshammar</i>
Zn31	26	39	15	1	2	7	3	2	14,667	14	259,1	285(26)	331,9	38,8	<i>Edshammar</i> Var.
Zn22	26	39	15	1	3	5	4	2	14,073	12	253,4	276(24)	345,0	56,2	Ikosaeder
Zn23	24	36	14	–	4	4	6	–	13,828	11	253,4	268(11)	293,4	60,1	<i>Edshammar</i>
Zn33	24	36	14	–	4	4	6	–	14,397	14	253,7	286(32)	356,9	19,2	Ikosa/ <i>Edshammar</i>
Zn40	22	33	13	1	–	9	3	–	13,846	12	258,4	271(8)	284,5	87,6	Ikosaeder
Zn34	26	39	15	1	2	7	3	2	14,644	14	261,3	286(28)	339,7	24,9	Ikosa/ <i>Edshammar</i>
Zn24	26	39	15	1	3	5	4	2	14,266	11	252,0	271(12)	290,8	49,5	<i>Edshammar</i>
Zn21	24	36	14	1	3	4	5	1	14,433	13	252,0	280(22)	317,8	67,7	<i>Edshammar</i> Var.
Zn32	28	42	16	2	4	2	4	4	14,704	14	254,9	287(30)	356,9	26,5	Ikosa/ <i>Edshammar</i>
Zn12	26	39	15	1	1	8	4	1	14,635	13	255,9	280(21)	320,5	61,3	<i>Edshammar</i> Var.
Zn13	24	36	14	–	1	10	3	–	14,729	13	259,9	280(19)	318,8	49,5	<i>Edshammar</i> Var.

19.6.2 Über ein hybrides, aus Fragmenten des *Edshammar*-Polyeders und des Ikosaeders zusammengesetztes Polyeder

Das hybride Polyeder ist konvex und besitzt 14 Ecken, 32 Kanten und 20 Flächen, darunter 16 Dreiecksflächen, sowie vier Flächen, die in idealisierter Darstellung quadratisch, im beobachteten Koordinationspolyeder jedoch geringfügig rhomboedrisch verzerrt vorliegen. Im folgenden wird der idealisierte Fall betrachtet. Von den zwölf Flächen des *Edshammar*-Polyeders bleiben im hybriden Polyeder acht ($2/3 = 66,6\%$) erhalten und zwölf ($3/5 = 60,0\%$) von den 20 Flächen des Ikosaeders (Abb. 190).

Eine perspektivische Darstellung mit Numerierung der Vertices, die Abwicklung des Netzes, sowie Ansichten des Polyeders in mehreren Richtungen zeigt Abb. 190.

Das Spektrum der Vertexkonfigurationen, welches das hybride Polyeder charakterisiert und das in Analogie zur topologischen Klassifizierung des primären Netzes durch die Schreibweise

$$(3434)_2(3^24^2)_4(3^44)_4(3^5)_4$$

dargestellt werden kann, umfasst vier ihrer Art nach unterschiedliche Eckpunkte, von denen sechs eine Valenz (syn. Knotengrad, Oberflächenkoordinationszahl) von vier und die verbleibenden acht

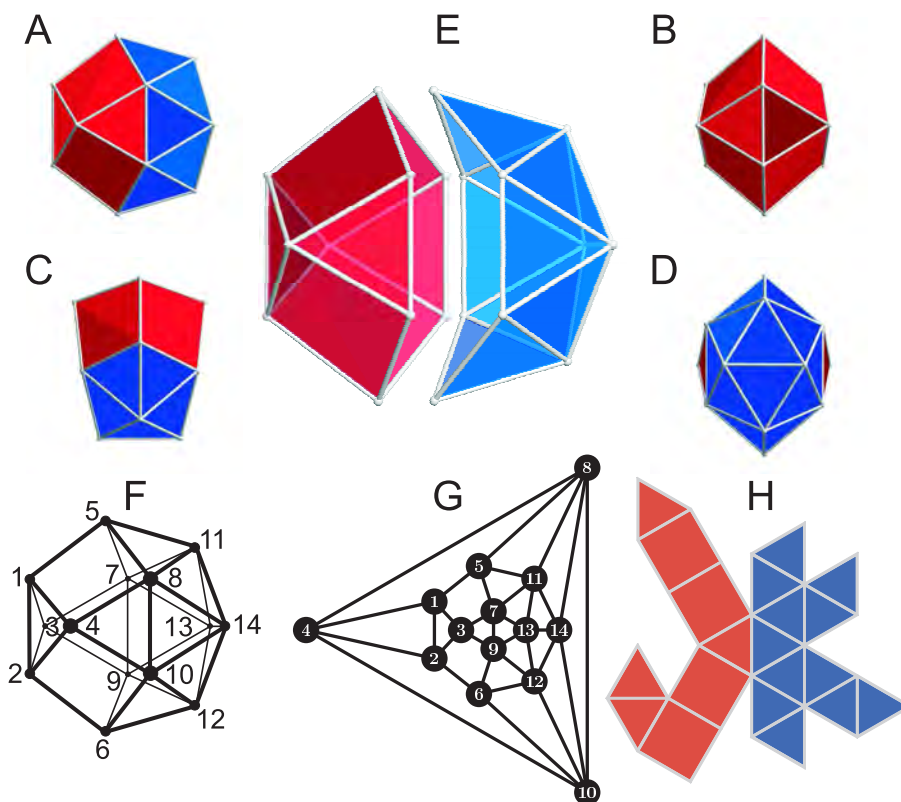


Abb. 190: Erzeugung eines hybriden Polyeders aus einer Kombination der Fragmente eines *Edshamar*-Polyeders (rot) und eines Icosaeders (blau). Abgebildet sind die Seitenansicht des hybriden Polyeder (A), die Ansicht der „*Edshamar*artigen“ (B) und der icosaederartigen (C) Hemisphäre, sowie eine Aufsicht (D) und eine graphische Zerlegung der beiden Polyederfragmente (E), welche den Aufbau aus Fragmenten von $2/3$ der Oberfläche eines *Edshamar*-Polyeders (rot) und $3/5$ der Oberfläche eines Icosaeders (blau) nachvollziehbar werden lässt. Zusätzlich sind gezeigt: die leicht gegen den Betrachter verkippte Darstellung des Kantenskeletts mit nummerierten Eckpunkten (F), der planare Graph, welcher die kombinatorische Struktur des Polyeders wiedergibt (G), sowie eine der möglichen Abwicklungen des Polyeders in ein ebenes Netz (H). Man beachte die siebenzählige „Symmetrie“, die sich in der Seitenansicht des hybriden Polyeders zeigt und im Graph des Polyeders sichtbar wird.

eine Valenz von fünf aufweisen. Hinsichtlich ihrer Zugehörigkeit zu den zwei Fragmenten oder ihres gemeinsamen Grenzyklus entspricht dies der Aufteilung:

<i>Edshamar</i> -artige Hemisphäre	Äquator	ikosaederartige Hemisphäre
$4 \times v_4 (2 \times 3434, 2 \times 3^2 4^2)$	$2 \times v_4 (3^2 4^2) + 4 \times v_5 (3^4 4)$	$4 \times v_5 (3^5)$
$4 \times f_3 + 4 \times f_4$		$12 \times f_3$

mit Eckpunkten v_i der Valenz i (Vertexkonfiguration in Klammern) und Flächen f_j mit j Eckpunkten (vgl. Abb. 190). Für das duale Polyeder gilt definitionsgemäß $n_v \leftrightarrow n_f$ und speziell $v_i \rightarrow f_i, f_j \rightarrow v_j$.

Von den Strukturen anderer intermetallischer Phasen ist das *Zentaur-Polyeder* bekannt, benannt nach einem der griechischen Mythologie entstammenden Mischwesen – halb Mensch, halb Pferd – das in ähnlicher Weise aus den Fragmenten eines Würfels und eines Icosaeders zusammengesetzt ist und ein Koordinationspolyeder für CN 10 darstellt. Je nach Verzerrungsmuster sind verschiedene Varianten des *Zentaur*-Polyeders bekannt, die sich in der Anzahl quadrat-artiger Seitenflächen und als Folge davon auch in ihrer Symmetrie unterscheiden können. Eine Auflistung mit Literaturverweisen gibt Tab. 121, eine graphische Darstellung zeigt Abb. 191. Auch die

Konstruktion des Edshammar-Polyeders aus zwei gleichartigen Fragmenten eines Würfels, von denen jedes aus drei sich in einem Eckpunkt treffenden Quadraten besteht, weist hierzu eine Ähnlichkeit auf.

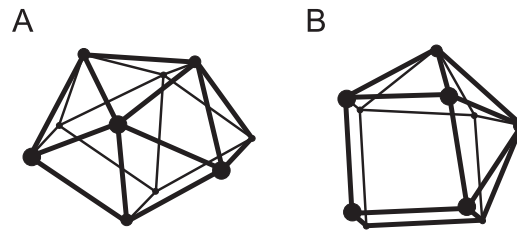


Abb. 191: Beispiele für aus Dreiecks- und Vierecksflächen aufgebaute Koordinationspolyeder und Cluster. (A) Mn- bzw. Fe-Koordinationsumgebung in MnAl_6 bzw. Fe_2Al_5 .^[613] (B) U-Koordinationsumgebung in $(\text{U}_{0.90}\text{Ce}_{0.10})_4\text{O}_{9-\delta}$.^[614] Ge-Cluster in $\text{Na}_6[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_8] \cdot 18 \text{ THF}$.^[615]

Die bisherige Klassifikation ist ausreichend um über ein Ausschlußverfahren eine Einordnung des hybriden Polyeders innerhalb der Hierarchie der Polyeder vorzunehmen. Das hybride Polyeder erfüllt aus trivialen Gründen nicht die Bedingungen für ein reguläres oder semi-reguläres Polyeder, indem es aus Polygonen mit unterschiedlicher Eckenzahl aufgebaut und außerdem verschiedenartige Vertexkonfigurationen besitzt. Eine Ähnlichkeit der genannten Klasse von Polyedern, die sich aus einer unterschiedlichen Anzahl von Dreiecks- und Vierecksflächen zusammensetzen, besteht vor allem zu den *Johnson*-Polyedern, streng konvexen Polyedern, die sich nur aus regulären Polygonen zusammensetzen, wobei Art und Anzahl der Polygone allerdings variabel sind.^{[616]*} Von diesen existieren genau 92 Vertreter, von denen 24 nur aus regulären Dreiecken und Quadraten zusammengesetzt sind. In Tab. 121 sind davon nur diejenigen aufgeführt, die in mindestens einem Merkmal, wie der Anzahl der Ecken o.ä., mit dem vorgestellten Hybrid-Polyeder übereinstimmen. So erfüllt zwar das Kuboktaeder als Archimedischer Körper ebenfalls die Bedingung ausschließlich aus Dreiecken und Quadraten aufgebaut zu sein, stimmt aber ansonsten in keinem weiteren Merkmal mit dem Hybrid-Polyeder überein. Darüber hinaus enthält Tab. 121 einige charakteristische Daten der verschiedenen Arten von Zentaur- und Edshammar-Polyedern, deren Konstruktionsprinzip dem des hybriden Polyeders ähnelt. In gewisser Weise gilt zwischen diesen Polyedern die Beziehung:



Zur Konstruktion des hybriden Polyeders bedient man sich der Koordinaten der Ausgangspolyeder, die in Tab. 122 getrennt voneinander aufgelistet sind.

Einen denkbaren Koordinatensatz erhält man dann durch geeignete Kombination von ausgewählten Teilmengen der Vertizes des *Edshammar*-Polyeders und des Ikosaeders. Behält man die Vertizes eds-1 bis eds-10 unverändert bei, um die quadratischen Seitenflächen des *Edshammar*-Polyeders zu erhalten, benötigt man noch vier Eckpunkte, ico-1 bis ico-4, eines Ikosaederfragments. Um eine bessere Übereinstimmung zu erhalten, wird das Ikosaederfragment zunächst in geeigneter Weise skaliert, so daß die skalierte Kantenlänge der längeren Kantenlänge im *Edshammar*-Polyeder entspricht (Skalierungsfaktor $s = \frac{2}{\sqrt{3}}$). Das Zentrum des *Edshammar*-Polyederfragments stellt weiterhin den Ursprung des Koordinatensystems dar, während das

Tab. 121: Übersicht über einige, nur aus Dreiecks- und Vierecksflächen zusammengesetzte Polyeder. Die Benennung der *Johnson*-Polyeder J_n erfolgt durch Kunstworte, deren Bedeutung sich aus dem Sinn der Wortbestandteile ergibt: gyro = verdreht, fastigium = Giebel, cupola = Kuppel, augmented = erweitert, speno = Keil, corona = Kranz, hebes = stumpf, cingulum = Gürtel \Rightarrow „Gyrobifastigium“ = verdrehter Doppelgiebel.

Polyeder (engl. Bezeichnung)	v	e	f	f_3	f_4	Symmetrie	Lit.
J_{15} (<i>elongated square dipyrmaid</i>)	10	20	12	8	4	D_{4h} $4/m m m$	
J_{26} (<i>gyrobifastigium</i>)	8	14	8	4	4	D_{2d} $\bar{4}2 m$	
J_{28} (<i>square orthobicupola</i>)	16	32	18	8	10	D_{4h} $4/m m m$	
J_{29} (<i>square gyrobicupola</i>)	16	32	18	8	10	D_{4d} $\bar{8}2 m$	
J_{35} (<i>elongated triangular orthobicupola</i>)	18	36	20	8	12	D_{3h} $\bar{6} m 2$	[616]
J_{36} (<i>elongated triangular gyrobicupola</i>)	18	36	20	8	12	D_{3d} $\bar{3} m$	
J_{87} (<i>augmented sphenocorona</i>)	11	26	17	16	1	C_S m	
J_{88} (<i>sphenomegacorona</i>)	12	28	18	16	2	C_{2v} $m m 2$	
J_{89} (<i>hebesphenomegacorona</i>)	14	33	21	18	3	C_{2v} $m m 2$	
J_{90} (<i>disphenocinculum</i>)	16	38	24	20	4	D_{2d} $\bar{4}2 m$	
	10	22	14	12	2	C_{2v} $m m 2$	[613]
Ikosaeder + Cubus \rightarrow <i>Zentaur</i> -Polyeder	10	21	13	10	3	C_{3v} $3 m$	[617]
	10	20	12	8	4	C_{2v} $m m 2$	[614, 615, 617]
Cubus + Cubus \rightarrow <i>Edshammar</i> -Polyeder	11	21	12	6	6	D_{3h} $\bar{6} m 2$	[611, 612]
verallgemeinertes <i>Edshammar</i> -Polyeder	14	30	18	12	6	D_{3d} $\bar{3} m$	[612]
Ikosaeder + <i>Edshammar</i>	14	32	20	16	4	C_{2v} $m m 2$	diese Arbeit

Zentrum des Ikosaederfragments dagegen in die negative z -Richtung verschoben ist. Der Verschiebungsvektor kann unterschiedlich gewählt werden, je nachdem, ob die Längen der Kanten 7-13, 8-14, 9-13, 10-14 dem ursprünglichen Wert Eins oder dem skalierten Wert $\frac{2}{\sqrt{3}}$ entsprechen sollen. Im ersten Fall entspricht die entstehende Dreiecksfläche derjenigen des *Edshammar*-Polyeders (gleichschenkliges Dreieck, Seitenlängenverhältnis: $1 : 1 : \frac{2}{\sqrt{3}}$), im zweiten Fall derjenigen des skalierten Ikosaeders (gleichseitiges Dreieck, Seitenlängenverhältnis: $\frac{2}{\sqrt{3}} : \frac{2}{\sqrt{3}} : \frac{2}{\sqrt{3}}$). Die notwendigen Transformationen der Ikosaederkoordinaten ausgehend von den in Tab. 122 angegeben erfolgt gemäß

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}_{\text{ico}} = \begin{pmatrix} s & 0 & 0 \\ 0 & s & 0 \\ 0 & 0 & s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{ico}} + \begin{pmatrix} t \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (19.6.3)$$

und mit den Faktoren

$$s = \frac{2}{\sqrt{3}}, \quad (19.6.4)$$

$$t = \frac{-1 + \sqrt{2} - \sqrt{5} + \sqrt{\pm 2 + 4\sqrt{6}}}{2\sqrt{3}}. \quad (19.6.5)$$

Der Fall des gleichschenkligen(gleichseitigen) Dreiecks wird durch das negative(positive) Vorzeichen innerhalb des Radikanden in Gl. (19.6.5) beschrieben.

Tab. 122: Koordinaten eines *Edshammar*-Polyeders und eines Ikosaeders der Kantenlänge Eins. Die Angaben beziehen sich auf ein rechtshändiges Koordinatensystem mit z als ausgezeichneter Schnittachse der orthogonalen, vertikalen Spiegelebenen (bezüglich der Orientierung des *Edshammar*-Polyeders). Das Zentrum der Polyeder liegt im Ursprung $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ des Koordinatensystems. Symmetrieabhängige Vertizes sind durch denselben Buchstaben dargestellt, die Kennzeichnung durch $-$, 0 und $+$ zeigt hierbei deren Lage bezüglich der Spiegelebenen an ($-$ ($+$) auf der negativen(positiven) Halbachse, 0 in der Spiegelebene, Reihenfolge im hochgestellten Index: 1. $m \perp x$, 2. $m \perp y$).

Vertex Nr.	<i>Edshammar</i> -Polyeder (eds)				Ikosaeder (ico)			
	Symmetrie	$x/\frac{1}{\sqrt{2}}$	$y/\frac{1}{\sqrt{3}}$	$z/\frac{1}{\sqrt{6}}$	Symmetrie	$x/\frac{1}{2}$	$y/\frac{1}{2}$	$z/\frac{1}{2}$
1	a^{0+}	± 0	$+1$	$+2$	a^{-0}	-1	± 0	$-\tau$
2	a^{0-}	± 0	-1	$+2$	a^{+0}	$+1$	± 0	$-\tau$
3	b^{-0}	-1	± 0	$+1$	b^{0+}	± 0	$+\tau$	-1
4	b^{+0}	$+1$	± 0	$+1$	b^{0-}	± 0	$-\tau$	-1
5	c^{0+}	± 0	$+2$	± 0	c^{-+}	$-\tau$	$+1$	± 0
6	c^{0-}	± 0	-2	± 0	c^{++}	$+\tau$	$+1$	± 0
7	d^{-+}	-1	$+1$	-1	c^{--}	$-\tau$	-1	± 0
8	d^{++}	$+1$	$+1$	-1	c^{+-}	$+\tau$	-1	± 0
9	d^{--}	-1	-1	-1	b^{0+}	± 0	$+\tau$	$+1$
10	d^{+-}	$+1$	-1	-1	b^{0-}	± 0	$-\tau$	$+1$
11	e^{00}	± 0	± 0	-2	a^{-0}	-1	± 0	$+\tau$
12					a^{+0}	$+1$	± 0	$+\tau$

Die größte Ähnlichkeit besteht, der Auflistung in Tab. 121 zufolge, mit dem *Johnson*-Polyeder J_{89} , dem stumpfen Keilgroßkranz (*hebes-spheno-mega-corona*), insofern dort bei gleicher Zahl an Eckpunkten eine der quadratischen Seitenflächen des hybriden Polyeders durch zwei gleichseitige Dreiecke ersetzt ist. Allerdings bestehen, trotz oder besser infolge gleicher Punktsymmetrie, immer noch Unterschiede in der gegenseitigen Anordnung der Flächen. Zusammenfassend handelt es sich also bei dem betrachteten Polyeder um eines, welches die Bedingungen für ein *Johnson*-Polyeder *beinahe* erfüllt (*near-miss Johnson polyhedron*). Auf die Existenz einer bemerkenswert großen Anzahl solcher *near-miss*-Polyeder hat Johnson selbst bereits in seinem grundlegenden Aufsatz aufmerksam gemacht,^[616] allerdings scheint es bis heute keine umfassende Untersuchung zum Thema zu geben. Um quantitative Aussagen darüber zu treffen, inwieweit ein bestimmtes Polyeder das Kriterium der Regularität der Seitenflächen gerade *nicht* erfüllt, definiert man beispielsweise einen Parameter $\delta(\phi_i)$, der die Winkelabweichung (*angular defect*) des Innenwinkels der realen Seitenfläche, ϕ_i^r , von der eines regulären Polygons gleicher Eckenzahl, ϕ_i^i , mißt:

$$\delta(\phi_i) = |\phi_i^r - \phi_i^i|. \quad (19.6.6)$$

Eine Gesamtabweichung errechnet sich anschließend aus der Summe der Teilabweichungen

$$\Delta = \sum_{i=1}^n \delta(\phi_i), \quad (19.6.7)$$

wobei man eine zusätzliche Normierung auf die Anzahl der summierten Winkelabweichungen vornehmen kann, um eine mittlere Abweichung pro Innenwinkel angeben und somit auch Polyeder

mit unterschiedlicher Anzahl von Innenwinkeln direkt miteinander vergleichen zu können. Im konkreten Fall erhält man mit

$$\langle \Delta \rangle = \frac{1}{n} \Delta = \frac{1}{48} 92,540^\circ \quad (19.6.8)$$

eine mittlere Winkelabweichung von $1,928^\circ$. Die Einzelheiten der diesem Wert zugrundeliegenden Deformationsanalyse (*stress map*) sind in Tab. 123 zusammengefasst, eine graphische Darstellung gibt Abb. 192. Eine Übersicht über weitere *near-miss Johnson*-Polyeder gibt [618].

Tab. 123: Deformationsstatistik des hybriden Polyeders (= Abweichung des Polyeders von einem *Johnson*-Polyeder). Für dilatierte(kontrahierte) Kanten besitzt die Deformation ein positives(negatives) Vorzeichen. Der Betrag der Deformation bezieht sich auf eine Einheitskantenlänge. Berechnung der Werte durch Jim McNeill unter Verwendung der Hedron Software. Numerierung der Vertizes entsprechend Abb. 190 A.

Deformation	Anzahl	Kante(n)
+0,0795	1×	1-2
+0,0365	2×	7-9, 8-10
+0,0265	4×	7-11, 8-11, 9-12, 10-12
+0,0178	1×	13-14
+0,0043	4×	7-13, 8-14, 9-13, 10-14
±0	14×	1-5, 2-6, 3-7, 3-9, 4-8, 4-10, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 5-7, 5-8, 6-9, 6-10
-0,0151	4×	11-13, 12-13, 11-14, 12-14
-0,0388	2×	5-11, 6-12



Abb. 192: Verzerrungsmuster des hybriden Polyeders in Beziehung zu einem hypothetischen *Johnson*-Polyeder. Die Verzerrungen, die sich als Abweichungen von einer einheitlichen Kantenlänge und idealer Innenwinkel manifestieren, sind in dieser Darstellung auf die Dreiecksflächen beschränkt; die Vierecksflächen sind also quadratisch mit Kantenlängen gleich Eins und Innenwinkeln von 90° . Die Deformationen der Kanten wird graphisch durch ein Paar gerader Kreiskegel hervorgehoben. Für dilatierte(kontrahierte) Kanten berühren sich die Kegel an den Spitzen(Basisflächen) und sind zur besseren Unterscheidung von den Seitenflächen zusätzlich in Magenta(Cyan) farblich von diesen abgesetzt. Dem Ausmaß der Deformation entspricht der Radius der Basisfläche.

Das beschriebene Polyeder besteht vorrangig aus Dreiecken. Das Polyeder, das für die Koordinationszahl $CN = 14$ die größtmögliche Packungsdichte (auf der Kugeloberfläche) bietet, besteht aus acht Dreiecks- und acht Vierecksflächen (Punktgruppe: $\bar{4}2m$), so daß alle 14 Eckpunkte dieselbe Konnektivität von vier besitzen (Föppl Notation: 1, 4, 2, 2, 4, 1).^[619]

19.6.3 Strukturelle Ausdifferenzierung der primären und sekundären Netze

Einleitung Die Ausbildung einer *Überstruktur* ist gewöhnlich das Resultat struktureller Ausdifferenzierung, beispielsweise der Ausordnung einer zuvor statistisch über mehrere Lagen der Kristallstruktur verteilten Komponente auf ausgezeichnete Positionen, unter Änderung des Translationsgitters. Bei der ausordnenden Komponente kann es sich um Atome einer bestimmten Sorte handeln, oder auch um formale Leerstellen, die sich dann als Quasi-Atome auffassen lassen und in der Formelschreibweise durch ein eigenes Symbol, dem *Schottky-Symbol* \square , repräsentiert werden können.

Strukturelle Ausdifferenzierung In den vorherigen Abschnitten ist bereits gezeigt worden, daß sich IrZn_3 als Überstruktur des AlB_2 -Typs auffassen lässt. Der Strukturbeschreibung liegt die Zerlegung der Kristallstruktur in zweierlei Schichten zugrunde, die als primäre und sekundäre Netze bezeichnet werden. Die strukturelle Verwandtschaft zum AlB_2 -Typ erfordert, daß die primären, Bor-artigen Netze eine doppelt so hohe Besetzung durch Atome aufweisen, als dies für die sekundären, Aluminium-artigen Netze gilt. Die Zerlegung in AlB_2 -artige Schichten kann durch die Formelschreibweise



dargestellt werden. Durch Vergleich der Anzahl der Atome in den einzelnen Schichten mit der theoretisch zu erwartenden Anzahl kann auf das Vorhandensein einer formalen Defektstelle geschlossen werden. Außerdem wird durch die gewählte Schreibweise deutlich, daß in beiden Netzen eine Ausdifferenzierung gemäß



erfolgt. Im sekundären Netz werden zwei Atome der Minoritätskomponente Ir durch solche der Majoritätskomponente Zn ersetzt, $\text{Ir} \rightarrow \text{Zn}$. Im primären Netz erfolgt der Austausch eines Zn-Atoms durch ein „Null-Atom“, d.h. die formale Leerstelle, $\text{Zn} \rightarrow \square$.

Schlußfolgerung Es erscheint sinnvoll die Ausdifferenzierung der primären und sekundären Netze zunächst getrennt voneinander zu betrachten, um anschließend ihr Zusammenwirken bei der Ausbildung der Überstruktur zu diskutieren. Es sei vorweggenommen, daß diese nur die erste Art einer kommensurablen Näherung an eine inkommensurabel modulierte Struktur darstellt. Die zweite Art der Näherung, und möglicherweise Ausgangspunkt oder Zwischenglied in einer ganzen Reihe ähnlicher Approximantenstrukturen, stellt die später diskutierte Dreiecksdomänenstruktur des IrZn_3 dar. Das eben gesagte ist dann von Interesse, wenn man die Frage stellt, welche der Ausdifferenzierungen maßgeblich für die beobachtete Translationsperiodizität ist. In der kommensurablen Näherung der Überstruktur ist dies, aufgrund der identischen Translationsperiodizität in beiden Schichten, unentscheidbar. Anders könnte sich die Situation darstellen,

wenn man die kommensurable Näherung der Dreiecksdomänenstruktur oder schlußendlich die inkommensurabel modulierte Struktur selbst betrachtet. Die folgenden Abschnitte offenbaren erste Ansätze hierzu.

19.6.4 Formale Defektbildungsmechanismen und Klassifikation des resultierenden primären Netzes

Einleitung Die Ausbildung der Überstruktur ist auf der Ebene der primären Netze auf die Bildung eines formalen Defektes innerhalb eines zuvor regulären Honigwabennetzes, *Schläfli*-Symbol $\{3, 6\}$, zurückzuführen. Im folgenden wird dieser formale Prozeß im einzelnen beschrieben und mit graphentheoretischen Mitteln analysiert.

Mechanismen der Defektbildung In einem ersten gedanklichen Schritt wird ein Atom aus dem regulären Honigwabennetz entfernt. Anschliessend relaxiert das Netz unter Angleichung der interatomaren Abstände. Dies kann prinzipiell in unterschiedlicher Weise erfolgen. Für hexagonale oder trigonale Raumgruppen sind zwei mögliche Arten der Relaxation zu betrachten, die in Abb. 193 dargestellt sind. Die resultierenden primären Netze werden in beiden Fällen experimentell beobachtet; das eine Mal in der Kristallstruktur des IrZn_3 und das andere Mal in der Struktur des, mit IrZn_3 an dessen iridiumreicher Phasengrenze koexistierenden, $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$.¹¹²

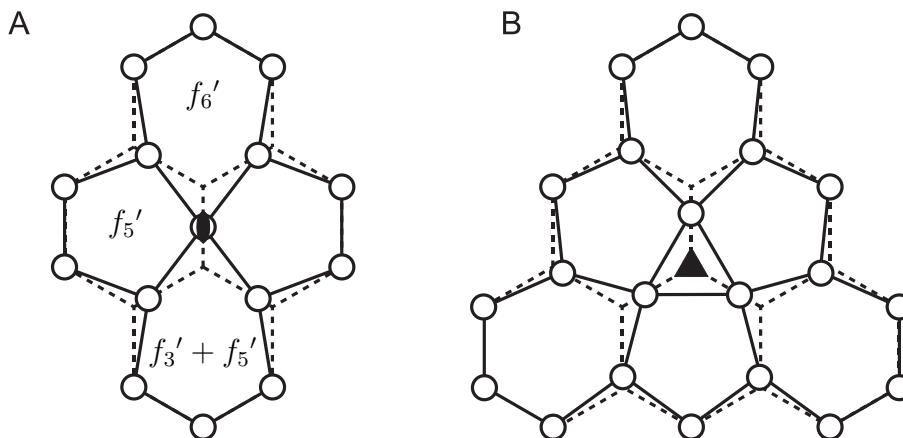


Abb. 193: Klassifikation der Defektbildungsmechanismen nach der Ebenensymmetrie der resultierenden primären Netze: A Defektbildungsmechanismus bei der das primäre Netz die Symmetrie der Ebenengruppe $p2$ (Nr. 2) bei hexagonaler Metrik besitzt (= *Pseudosymmetrie* des primären Netzes in der Struktur des IrZn_3). Man erhält ein *Sanduhrmotiv* bestehend aus zwei pentagonalen Flächen f_5' und zwei hexagonalen Flächen f_6' ; B Defektbildungsmechanismus bei der das primäre Netz die Symmetrie der Ebenengruppe $p3$ (Nr. 13) besitzt (= *Symmetrie* des primären Netzes in der Struktur des $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$). Die gestrichelten Linien zeigen den Kantenverlauf eines regulären Honigwabennetzes demgegenüber die Relaxation der Atome erfolgt.

Im weiteren soll der dem primären Netz des IrZn_3 zugrundeliegende Defektbildungsmechanismus erläutert werden (Abb.193 A). Eine entsprechende Beschreibung von primärem Netz und Defektbildungsmechanismus für das $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, Abb.193 B, findet sich in Abschnitt 12 (Abb. 59).

¹¹²Ein eindrucksvolles Beispiel für den beschriebenen Defektbildungsmechanismus stellt die Phase $\text{Pt}_{29}\text{Zn}_{49}$ dar, insofern die strukturelle Ausordnung der formalen Defektstellen zu einer langperiodischen Überstruktur führt mit Gitterparametern $a = 279,0(1)$ pm, $b = 11895,2(4)$ pm, $c = 698,0(1)$ pm. Das Erscheinungsbild der Proben unterstützt diese außergewöhnliche Metrik: Kristalle des $\text{Pt}_{29}\text{Zn}_{49}$ erscheinen, in für eine intermetallische Phase ungewöhnlicher Weise, faserförmig.^[462]

Defektbildung im IrZn₃ Im Falle des IrZn₃ lässt sich die Bildung einer Leerstelle innerhalb des primären Netzes als „Verschmelzung“ zweier benachbarter Atome entlang ihrer gemeinsamen Verbindungslinie zu einem Atom vorstellen. Die darauffolgende kooperative Verzerrung um die „Defektstelle“ führt zu einer charakteristischen vierfach verknüpften Atomlage, Zn40, mit singulärer Vertexkonfiguration, 1 × 5656, und zweizähliger (Pseudo-)Punktsymmetrie. In der Überstruktur weichen sich solche 5656-Vertices maximal aus, so daß ihr Abstand in der **ab**-Ebene der Metrik der Überstrukturelementarzelle entspricht. Alle weiteren zwölf Atome innerhalb einer Elementarmasche des primären Netzes bleiben dreifach verknüpft, unterscheiden sich aber untereinander in ihrer Vertexkonfiguration und dem relativen Abstand in Kantenzügen zu Atom Zn40. Direkt benachbart sind die vier Atomlagen Zn31–34 (4 × 56²), daran anschließend folgen die acht Lagen der Atome Zn21–24 (4 × 56²) und Zn11–14 (4 × 6³).

Topologische Klassifikation der primären Netze Die relative Anordnung gleichartiger 5656-Vertices definiert in eindeutiger Weise die Topologie des primären Netzes insgesamt, so daß sich dieses zusammenfassend als

$$(3,4)\text{-verknüpftes } 5656 + 56^2 + 6^3 (1 : 8 : 4) \text{ Netz bzw. } (5656)_1(56^2)_{4+4}(6^3)_4 \text{ Netz}$$

klassifizieren lässt. Die Schreibweise als (m, n) -verknüpftes Netz entspricht der Nomenklatur von *Wells* (siehe [620]* und Referenzen darin) und lenkt die Aufmerksamkeit auf die Verknüpfungszahlen (Valenzen, Knotengrade $d(v)$) der im Netz vorkommenden Eckpunkte (Vertices, Knoten). Für jeden Graphen mit e Kanten und v Knoten, v_1, \dots, v_v , gilt

$$\sum_{i=1}^v d(v_i) = 2e. \quad (19.6.11)$$

Außerdem gilt, daß es in jedem Graphen eine gerade Anzahl ungerader Knoten gibt, d. h. Knoten, deren Grad durch eine ungerade Zahl gegeben ist (S. 16, [621]). In ähnlicher Weise muß für ein periodisches (3,4)-verknüpftes Netz die Anzahl der dreifach verknüpften Vertices innerhalb einer Elementarmasche gerade sein.^[620] Eine Fülle weiterer Ergebnisse zu ebenen und dreidimensionalen Netzwerken stammt von *Wells*,^{[622–633][620]*} sowie *O’Keeffe* und *Hyde*.^{[634]*¹¹³}

Definiert man mit

$$\phi_i = \frac{\text{Anzahl der Polygone mit } i \text{ Vertices}}{\text{Anzahl aller Polygone}} = \frac{f_i}{f} \quad (19.6.12)$$

$$\psi_j = \frac{\text{Anzahl der Vertices mit Valenz } j}{\text{Anzahl aller Vertices}} = \frac{v_j}{v} \quad (19.6.13)$$

Anteilsgrößen für die innerhalb des Netzes auftretenden Flächen- und Vertexarten, sowie mit

$$\langle f \rangle = \sum_i i \phi_i \quad (19.6.14)$$

$$\langle v \rangle = \sum_j j \psi_j \quad (19.6.15)$$

¹¹³Die Autoren widmen hierbei ein eigenes Kapitel ihrer umfangreichen Abhandlung der Erzeugung von Netzen aus anderen Netzen durch bestimmte definierte Transformationen, darunter auch formale, gitterperiodische Defektbildungen mit nachfolgender struktureller Relaxation.

entsprechende Mittelwerte, dann gilt allgemein:^[634]

$$\frac{1}{\langle f \rangle} + \frac{1}{\langle v \rangle} = \frac{\langle f \rangle + \langle v \rangle}{\langle f \rangle \langle v \rangle} = \frac{1}{2}. \quad (19.6.16)$$

Angewendet auf das Beispiel des primären Netzes des IrZn₃ ergibt sich

$$\frac{1}{5 \cdot \frac{2}{7} + 6 \cdot \frac{5}{7}} + \frac{1}{3 \cdot \frac{12}{13} + 4 \cdot \frac{1}{13}} = \frac{1}{2} \quad (19.6.17)$$

$$\left(\frac{1}{3 \cdot \frac{2}{9} + 5 \cdot \frac{4}{9} + 6 \cdot \frac{3}{9}} + \frac{1}{3 \cdot \frac{8}{13} + 4 \cdot \frac{5}{13}} = \frac{1}{2} \right), \quad (19.6.18)$$

wobei das primäre Netz einmal als Netz bestehend aus Fünf- und Sechsecken bzw. als Netz bestehend aus Drei-, Fünf- und Sechsecken (geklammerte Gleichung) aufgefasst wurde.

Definiert man andererseits das Verhältnis

$$r = \frac{\text{Anzahl der dreifach verknüpften Eckpunkte}}{\text{Anzahl der vierfach verknüpften Eckpunkte}} = \frac{v_3}{v_4}, \quad (19.6.19)$$

dann gilt speziell für (3,4)-verknüpfte Netze die Beziehung:^[620, 629, 630]

$$\langle f \rangle = \frac{2(3r + 4)}{r + 2}. \quad (19.6.20)$$

Im Falle des primären Netzes in der Struktur des IrZn₃ gilt $r = 12$ und damit $\langle f \rangle = \frac{40}{7} \approx 5,714$.

Die Beschreibung eines kongruenten oder topologisch äquivalenten Netzes in der kristallographischen Literatur entzieht sich unserer Kenntnis.^{[42, 620, 634, 635]*} Auch eine entsprechende aus pentagonalen und hexagonalen Kacheln¹¹⁴ erzeugte Parkettierung scheint nicht bekannt.^{[636]*} Beides dürfte auf die relativ geringe Symmetrie des unter Betrachtung stehenden Netzes zurückzuführen sein. So studiert *Wells* zwar (3,4)-verknüpfte ebene Netze,^[620] allerdings nur am Rande einer Diskussion dreidimensional ausgedehnter Netze und nur für die höhersymmetrischen Fälle, die sich durch ein Verhältnis vierfach zu dreifach verknüpfter Eckpunkte deutlich kleiner als zwölf auszeichnen. In neuerer Zeit wurden (3,4)-verknüpfte, *dreidimensional* ausgedehnte Netze im Zusammenhang mit neuartigen Allotropen des Kohlenstoffs diskutiert.^[637–640]

Über das unverzerrte Honigwabennetz in der Metrik der Überstruktur existiert allerdings eine Beziehung zum *Heawood*-Graphen (Abb. 198) und daher eine Anbindung an einige bedeutende Ergebnisse der Graphentheorie.^[641–643]

Bezieht man nur die in Abb. 193 gezeigten Ausschnitte, die das Sanduhr-Motiv in zweifach und dreifach symmetrischer Form zeigen, in die Suche nach übereinstimmenden Motiven mit ein, lassen sich topologische Bezüge zu der schichtartigen Anionenordnung in den Uranoxiden α -U₃O₈ (analog zu Abb. 193 B), β -U₃O₈ (analog zu Abb. 193 A) und damit verwandter Verwachsungsstrukturen (*intergrowth compounds*) strukturell komplexer Uranylminerale auffinden.^[634, 644] Das Sanduhr-Motiv ist hierbei von den bei Honigwabennetzen vorrangig diskutierten Defektmustern

¹¹⁴Nach Abb. 202 benötigt man zur Erzeugung des dort abgebildeten primären Netzes *eine* Sorte pentagonaler und *drei* Sorten hexagonaler Kacheln, also vier verschiedene Prototiles insgesamt. Ob sich damit auch andere als *periodische* Muster legen ließen, ist zwar in höchstem Maße interessant, aber bislang unbekannt.

abzugrenzen. Ein häufig anzutreffendes Defektmuster ist z.B. das einer azulenartigen Einheit aus einem Fünfeck und einem Siebeneck (Penta-Hepta-Defekt), das unter anderem in einlagigen Molekülschichten, hexagonalen ebenen Schäumen oder in der Fluidynamik honigwabenartiger Konvektionszellen beobachtet werden kann.^[645, 646] Eine andere Art von Defekt wird bei den Allotropen des Kohlenstoffs, die sich aus Graphen-Schichten aufgebaut denken lassen, den Fullerenen und einwandigen Kohlenstoffnanoröhren beobachtet. Dieser Defekt besteht aus einem paarweise assoziierten Penta-Hepta-Motiv (*Stone-Wales-Defekt*; vgl. Pyracylene-Umlagerung; Abb. 194).^[647, 648]

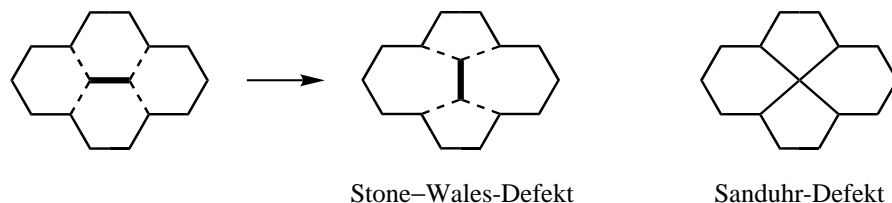


Abb. 194: *Stone-Wales-Transformation* eines Honigwabennetzes. Die Transformation erfolgt durch Drehung der fett markierten Kante um 90° unter Neuknüpfung der gestrichelt dargestellten Verbindungslinien. Aus einer „Pyren“-Einheit wird das Motiv eines Paares zweier „Azulen“-Einheiten. Der Sanduhr-Defekt entsteht sowohl aus der nichttransformierten wie aus der transformierten Form des Honigwabennetzes durch Kontraktion der fett markierten Kante.

Graphen-Schichten, die man sich teilweise (Haeckelit-Strukturen)^[649] oder vollständig (Pentaheptit-Strukturen)^[635] aus solchen *Stone-Wales-Defekt*motiven aufgebaut denken kann, stellen die Basis für Studien zu bisher unbekanntem planaren oder tubularen Modifikationen des Kohlenstoffs¹¹⁵ dar,^[635, 648, 650] für die zum Teil metallisches Verhalten vorhergesagt wird.^[648, 650] In Bereichen ternären Übergangsmetallboriden sind Netze mit Haeckelit- oder Pentaheptit-Struktur bereits in der Literatur beschrieben.^[635] Schließlich lassen sich auf der Basis des *Stone-Wales-Defekt*motivs auch aperiodische Parkettierungen erzeugen.^[635] Beide Defekte sind allerdings rein topologischer Natur und die formale Transformation erfolgt unter Erhalt der Atomanzahl. Der Sanduhr-Defekt in den primären Netzen des IrZn_3 verringert hingegen die Größe der Vertexmenge des Netzes (Abb. 194). Darüber hinaus sind eine Vielzahl weiterer formaler Defektbildungsmechanismen denkbar, auf die hier nur verwiesen werden kann.^[647, 651]

Die Eindeutigkeit der nach Abb. 193 A oder B zu treffenden Zuordnung wird anhand von Abb. 195 illustriert. Die im linken Teil der Abbildung farbig hervorgehobenen Teilstrukturen des primären Netzes des IrZn_3 entsprechen denkbaren Orientierungen der Defektstellen in Anlehnung an den in Abb. 193 A vorgestellten Formalismus. Im rechten Teil sind dieselben Teilstrukturen zu einem Muster überlagert dargestellt, welches dem in Abb. 193 B geschilderten Mechanismus ähnelt. Die Entscheidung darüber, welcher Defektbildungsmechanismus im IrZn_3 , oder vergleichbaren Strukturen, vorliegt, wird durch die relative Lage der Atome zueinander und vor allem durch die stark anisotrope Form der anisotropen Schwingungsellipsoide bestimmt. Deren stärkste Auslenkungsamplituden weisen ausgezeichnete Richtungen aus, denen die Symmetrie der Defektstelle entspricht. Auf die Defektstellen der primären Netze des IrZn_3 angewendet zeigt sich, daß Abb. 193 A die bessere Beschreibung ist, insofern die dreizählige lokale Rotationssymmetrie zugunsten einer (pseudo-)zweizähligen gebrochen wird. Die in Abb. 195 rot hervorgehobene Teilstruktur gibt deshalb die korrekte Defektorientierung des abgebildeten primären Netzes an.

¹¹⁵die sich von den zuvor, im Zusammenhang mit dreidimensional ausgedehnten, (3,4)-verknüpften Netzen diskutierten planaren und tubularen Modifikationen jedoch unterscheiden.

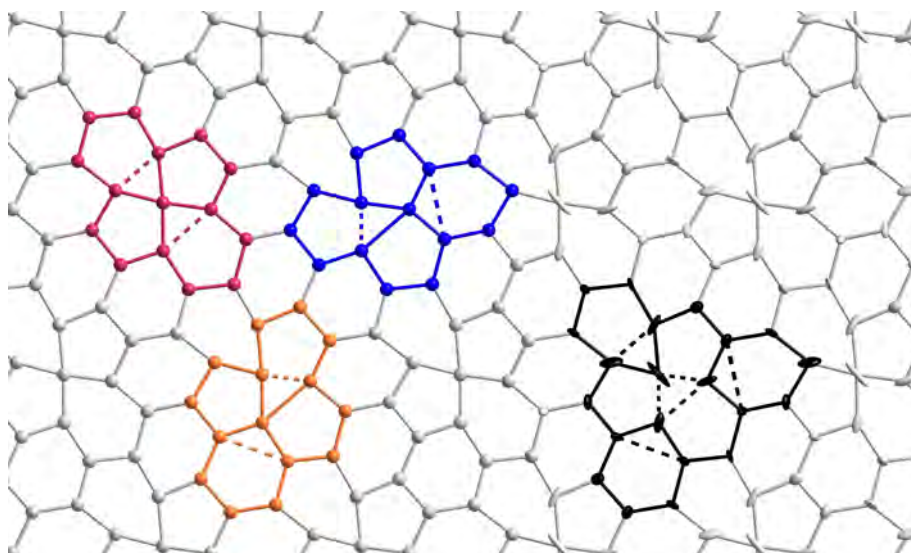


Abb. 195: Eindeutige Bestimmung der Defektorientierung anhand der Form der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} . Die Ausdehnung der anisotropen Auslenkungsparameter im rechten Teil der Abbildung entspricht einer berechneten Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 99%. Das rot hervorgehobene Sanduhrmotiv spiegelt als einziges unter den farbig markierten Defektmustern die Symmetrie der anisotropen Schwingungsellipsoide wider und entspricht daher der korrekten Defektorientierung für das gezeigte primäre Netz.

An dieser Stelle soll noch einmal darauf aufmerksam gemacht werden, daß es sich bei dieser Betrachtung um einen reinen, wiewohl gruppentheoretisch begründeten, Formalismus handelt. In der Kristallstruktur des IrZn_3 gibt es *keine* echten Defektstellen oder etwa dadurch verursachte Kavitäten, ebensowenig übrigens wie in der Struktur des γ -Messings. Insofern erklärt sich auch der scheinbare Widerspruch, daß mit der formalen Defektstelle ein Atom, Zn40, assoziiert wird. Zur Frage der Existenz von intrinsischen Defekten (*constitutional vacancies*) in intermetallischen Phasen, die sich von der Struktur des β -CuZn (CsCl-Typ) ableiten, siehe [652].

Korrelation mit Strukturparametern Die Einteilung der Atome nach ihrer topologischen Distanz zum Atom Zn40 besitzt den Vorteil guter Korrelation mit strukturellen Parametern. Die Zn40 direkt benachbarten Atome Zn31–34 sind um $\approx 0,21 d_{\text{Zn-Zn}}$ (vgl. 19.6.34) aus ihren Ideallagen in Richtung Zn40 ausgelenkt, die Positionen übernächster Nachbarn Zn21–24 und Zn11–14 bleiben dahingegen nahezu unverändert (entsprechend ihrer gleichen graphentheoretischen Distanz). In ähnlicher Weise unterliegen die Werte der äquivalenten Auslenkungsparameter U_{eq} einem Trend¹¹⁶ (Tab. 124).

Beträgt dieser für das Atom Zn40 den Wert $U_{\text{eq}} \approx 300 \text{ pm}^2$, so ist er im Mittel für die nächst benachbarten Atome Zn31–34 um einen Faktor $\approx 1,6$ vermindert und um etwa den gleichen Faktor geringer für die übernächsten Nachbaratome Zn21–24 und Zn11–14. Schließlich sind die mittleren äquivalenten Auslenkungsparameter U_{eq} der Atome des sekundären Netzes noch einmal um etwa diesen Faktor kleiner.

¹¹⁶Obwohl der *exakte* Zahlenwert des äquivalenten Auslenkungsparameters U_{eq} , speziell bei der Berechnung aus stark elongierten anisotropen Auslenkungsellipsoiden, nur eine geringe physikalische Bedeutung besitzt,^[653] eignet er sich doch aus Sicht des Autors hervorragend um allgemeine Trends zu beschreiben, und dabei vor allem kritische Punkte der Strukturverfeinerung zu entdecken.

Tab. 124: Korrelation der äquivalenten Auslenkungsparameter der Zn-Atome innerhalb primärer Netze des IrZn_3 mit dem (graphentheoretischen) Abstand zur formalen Defektstelle (repräsentiert durch das Atom Zn40). Bemerkenswert ist der annähernd gleiche Faktor von 1,6, mit dem die äquivalenten Auslenkungsparameter skalieren (bezogen auf den mittleren äquivalenten Auslenkungsparameter $\langle U_{\text{eq}} \rangle_{\text{sek}}$ aller Atome des sekundären Netzes). Bemerkenswert sind außerdem die gegenläufigen Trends in Abhängigkeit vom Ir-Stoffmengenanteil ($\chi_{\text{Ir}}(\text{whsk1m}) \approx 24\%$, $\chi_{\text{Ir}}(\text{whir3m}) \approx 25\%$, $\chi_{\text{Ir}}(\text{whir2m}) \approx 26\%$): während $\langle U_{\text{eq}} \rangle(\text{Zn40})$ und $\langle U_{\text{eq}} \rangle(\text{Zn31-34})$ jeweils einen ansteigenden Trend mit zunehmendem Ir-Gehalt zeigen, sind $\langle U_{\text{eq}} \rangle(\text{Zn21-24})$ und $\langle U_{\text{eq}} \rangle(\text{Zn11-14})$ abfallend, was nicht einfach auf die unterschiedlichen Strukturverfeinerungen zurückgeführt werden kann.

Atomlagen	Vertexkonfiguration	Distanz zu Zn40 (graphentheor.)	$\langle U_{\text{eq}} \rangle / \text{pm}^2$			Skalierungsfaktor
			whsk1m	whir3m	whir2m	
Zn40	1×5656	0	298	309	335	$\approx 1,6^3 \times \langle U_{\text{eq}} \rangle_{\text{sek}}$
Zn31–Zn34	4×56^2	1	168	178	187	$\approx 1,6^2 \times \langle U_{\text{eq}} \rangle_{\text{sek}}$
Zn21–Zn24	4×56^2	2	113	108	103	} $\approx 1,6^1 \times \langle U_{\text{eq}} \rangle_{\text{sek}}$
Zn11–Zn14	4×6^3	2	119	109	105	
M1–M3, Ir4–Ir6, Zn7	7×3^6	–	74	74	64	$\approx 1,6^0 \times \langle U_{\text{eq}} \rangle_{\text{sek}}$

Bevor der bei IrZn_3 vorliegende Defektbildungsmechanismus weiter *quantitativ* betrachtet wird, soll zunächst die topologische Analyse des primären und sekundären Netzes fortgesetzt werden. Hierbei erweisen sich speziell Methoden und Ideen der Graphentheorie als vorteilhaft.^[621, 654–657]

Im linken Teil der Abb. 196 ist zu diesem Zweck ein Ausschnitt aus dem primären Netz des IrZn_3 gezeigt. Die Zuordnung der Atomlagen zu Positionen innerhalb der Elementarzelle entspricht darin der in Tab. 114 getroffenen. Zur asymmetrischen Einheit des Netzes gehörige Atomlagen sind rot hervorgehoben, ihnen benachbarte, sich bereits wiederholende Lagen, sind grau dargestellt. Verknüpfungen innerhalb der asymmetrischen Einheit sind mit durchgezogenen, solche zu translatorisch gleichwertigen Atomlagen durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Darstellung erfasst sämtliche Nachbarschaftsbeziehungen, diejenigen zu translatorisch gleichwertigen Lagen allerdings zweifach, bei zehn doppelt aufgeführten Lagen. Bildet man nun die gleichwertigen Lagen unter Aufrechterhaltung der gegenseitigen Verknüpfungen aufeinander ab, erhält man eine äquivalente, aber, da nichtredundant, deutlich kompaktere Darstellung des zweidimensional *unendlich* ausgedehnten primären Netzes in Form eines aus 13 Knoten und 20 Kanten bestehenden *endlichen* Graphen, im folgenden als $G_{(13,20)}$ bezeichnet.

Die Transformation eines unendlich ausgedehnten zwei- bzw. dreidimensionalen Netzes in einen endlichen Graphen dient der Konstruktion, Aufzählung und Klassifikation aller denkbarer solcher Netze.^[654, 658] Ein endlicher Graph, der erhalten wird, indem alle translationsäquivalenten Ecken und Kanten eines unendlich ausgedehnten Netzwerks auf jeweils einen Repräsentanten projiziert werden, wobei die jeweiligen Inzidenzrelationen erhalten bleiben, wird auch als *Quotientengraph* des Netzes bezeichnet (vgl. das in Abb. 196 geschilderte Vorgehen).^[657, 659]

Strukturgeometrie Bevor der Graph $G_{(13,20)}$ und damit die topologischen Eigenschaften des primären Netzes näher herausgestellt werden, sollen zuvor die strukturgeometrischen Charakteristika Erwähnung finden. Die metrischen Daten des primären Netzes sind in Tab. 125 und Tab. 126

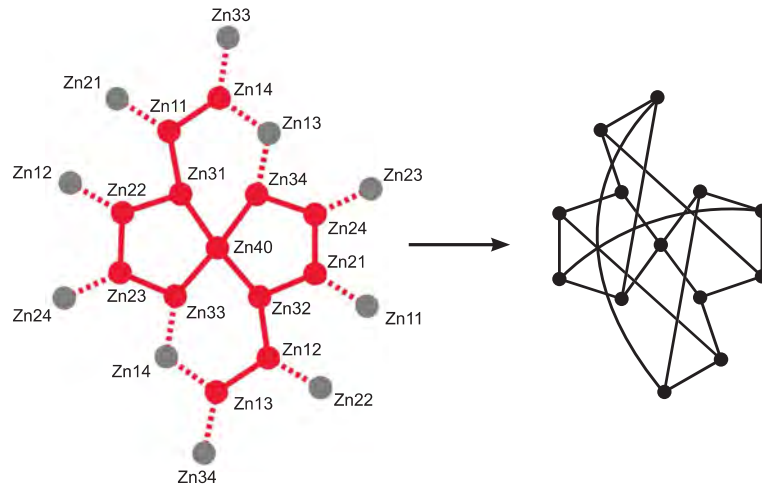


Abb. 196: Transformation des zweidimensional unendlichen, primären Netzes aus der Kristallstruktur des IrZn_3 in einen endlichen Graphen.

zusammengefasst. Die vorgefundenen interatomaren Abstände entsprechen den für Zink in intermetallischen Phasen typischerweise zu beobachtenden Bindungslängen. Der vergleichenden Darstellung der interatomaren Abstände liegt die Beobachtung von pseudo-zweizähliger Drehsymmetrie zugrunde: Sowohl die direkte Gegenüberstellung von symmetrisch pseudo-äquivalenten Abständen, als auch die mittleren Abstände über alle Bindungslängen pseudo-äquivalenter Strukturfragmente zeigen nur eine geringe Abweichung von der „echten“ zweizähligen Drehsymmetrie (erster vs. zweiter Block in Tab. 125).

Tab. 125: Ausgewählte interatomare Abstände des IrZn_3 : Nichtredundante Abstände des primären Netzes (whir2m). Der globale mittlere interatomare Abstand innerhalb des primären Netzes beträgt $\langle d_{M-M'} \rangle = 261,1$ pm mit einer Standardabweichung von $\sigma(d_{M-M'}) = \pm 7,9$ pm.

M	M'	$d_{M-M'}/\text{pm}$	M	M'	$d_{M-M'}/\text{pm}$	M	M'	$d_{M-M'}/\text{pm}$
Zn14	Zn11	255,1(5)	Zn13	Zn12	259,8(5)	Zn14	Zn13	256,5(5)
Zn11	Zn31	268,3(4)	Zn12	Zn32	260,4(4)	Zn14	Zn33	259,6(4)
Zn31	Zn40	275,1(7)	Zn32	Zn40	271,8(7)	Zn11	Zn21	259,0(6)
Zn31	Zn22	257,6(6)	Zn32	Zn21	255,3(5)	Zn22	Zn12	256,0(6)
Zn22	Zn23	252,2(3)	Zn21	Zn24	251,9(3)	Zn23	Zn24	258,3(5)
Zn23	Zn33	254,7(6)	Zn24	Zn34	260,6(6)	Zn33	Zn14	259,6(4)
Zn33	Zn40	268,9(5)	Zn34	Zn40	281,6(5)			
$\langle d_{M-M'} \rangle$		261,7	$\langle d_{M-M'} \rangle$		263,1	$\langle d_{M-M'} \rangle$		258,2
$\sigma(d_{M-M'})$		8,9	$\sigma(d_{M-M'})$		10,2	$\sigma(d_{M-M'})$		1,6

Bezüglich einer, unter der Annahme eines Bindungslängenausgleichs modellierten idealen Defektstruktur (siehe Abschnitt 19.6.5) zeigen sich spezifische Unterschiede in den interatomaren Abständen: Die Mittelung über alle „langen“ Abstände ergibt mit $\langle d_L \rangle = (264,5 \pm 8,5)$ pm einen signifikant höheren Wert, als der entsprechende Wert $\langle d_S \rangle = (256,1 \pm 3,0)$ pm für die „kurzen“ Abstände. Das ideale Verhältnis $\frac{S}{L} = \frac{\sqrt{247}}{14}$ wird allerdings nicht erreicht. Eine ähnlich gute Übereinstimmung zu den Vorhersagen des beschriebenen idealen Defektmodells zeigt sich in den beobachteten Winkeln des primären Netzes (Tab. 126). Die Qualität des idealen Defektmodells

erscheint damit hinreichend gut, um z. B. Referenzstrukturen mit anderen Defektverteilungen und eventuell anderer Metrik zu erzeugen und diese zum qualitativen Abgleich mit röntgenographischen Daten oder als Startmodell für *Rietveld*-Verfeinerungen zu verwenden.

Tab. 126: Ausgewählte Winkel des IrZn₃: Winkel des primären Netzes (*whir2m*). Winkel, die beim Vorhandensein einer zweizähligen Drehachse symmetrieäquivalent wären, sind paarweise gegenübergestellt. Zum Vergleich sind außerdem die idealen Winkel ϕ_i des unter der Annahme eines Bindungslängenausgleichs modellierten Defektmodells angegeben: $\alpha = 105,38^\circ$, $\beta = 74,62^\circ$, $\gamma = 106,83^\circ$, $\delta = 110,48^\circ$, $\varepsilon = 152,20^\circ$, $\zeta = 120^\circ$, $\eta = 100,97^\circ$, sowie $\theta = 129,52^\circ$.

M'	M	M''	$\phi_{M'-M-M''}/^\circ$	ϕ_i	M'	M	M''	$\phi_{M'-M-M''}/^\circ$
Zn13		Zn33	116,36(14)	δ	Zn14		Zn34	113,19(14)
Zn33	Zn14	Zn11	131,87(18)	θ	Zn34	Zn13	Zn12	134,13(17)
Zn11		Zn13	111,73(18)	ζ	Zn12		Zn14	111,86(17)
Zn14		Zn21	113,89(18)	ζ	Zn13		Zn22	117,64(18)
Zn21	Zn11	Zn31	132,62(16)	θ	Zn22	Zn12	Zn32	126,80(16)
Zn31		Zn14	112,41(16)	δ	Zn32		Zn13	115,02(16)
Zn11		Zn22	97,21(17)	η	Zn12		Zn21	104,69(17)
Zn22	Zn31	Zn40	106,11(19)	γ	Zn21	Zn32	Zn40	107,95(19)
Zn40		Zn11	156,60(20)	ε	Zn40		Zn12	147,24(20)
Zn31		Zn12	132,86(19)	θ	Zn32		Zn11	125,34(19)
Zn12	Zn22	Zn23	116,53(15)	ζ	Zn11	Zn21	Zn24	122,13(15)
Zn23		Zn31	110,53(17)	δ	Zn24		Zn32	112,07(17)
Zn22		Zn24	117,58(17)	ζ	Zn21		Zn23	114,95(16)
Zn24	Zn23	Zn33	131,89(20)	θ	Zn23	Zn24	Zn34	135,65(20)
Zn33		Zn22	110,42(14)	δ	Zn34		Zn21	109,36(14)
Zn23		Zn14	104,69(14)	η	Zn24		Zn13	98,10(14)
Zn14	Zn33	Zn40	147,38(19)	ε	Zn13	Zn34	Zn40	155,17(19)
Zn40		Zn23	107,89(22)	γ	Zn40		Zn24	106,73(21)
Zn33		Zn32	81,47(18)	β	Zn34		Zn31	70,11(16)
Zn32	Zn40	Zn34	103,51(19)	α	Zn31	Zn40	Zn33	104,95(19)

Graphentheoretische Klassifikation Dessen Eigenschaften, und daher – zurückübersetzt – die topologischen Eigenschaften des primären Netzes, lassen sich in mathematisch streng definierter Weise mit den Mitteln der Graphentheorie untersuchen. Ein *Graph* ist darin ein mathematisches Objekt, das durch zwei Mengen, der Menge seiner Eckpunkte, *Knoten* genannt und graphisch durch Punkte dargestellt, und der Menge der sie verbindenden *Kanten*, als Linien gezeichnet, definiert wird.^[621] Das abgebildete Diagramm des Graphen $G_{(13,20)}$ repräsentiert die Menge translatorisch nichtäquivalenter Atomlagen und ihrer gegenseitigen räumlichen Beziehungen, wobei die als Punkte symbolisierten Atomlagen genau dann miteinander durch eine Linie verbunden sind, wenn sie innerhalb des primären Netzes direkt benachbart sind. Wesentlich ist hierbei nur die Art der gegenseitigen Verknüpfung der Knoten, ihre relative Lage im Raum ist dagegen unerheblich. Infolge dessen existieren unendlich viele Diagramme desselben Graphen, ganz ähnlich zu den unterschiedlichen graphischen Darstellungen desselben Kleeblattknotens in Abb. 11. Hier

wie dort sind alle Transformationen, die das Verknüpfungs-/Verknotungsmuster invariant lassen, erlaubt und werden bezüglich des Graphen $G_{(13,20)}$ im folgenden als dessen *Umzeichnungen* benannt. Zwei solche Umzeichnungen zeigen Abb. 197 und Abb. 198. Daraus wird klar, daß es für die Analyse eines Graphen mehr und weniger vorteilhafte Darstellungen in Form von Diagrammen gibt. Abb. 197 verdeutlicht hierbei die hierarchische Struktur des Netzes ausgehend von der Defektstelle und die bilaterale Symmetrie der Anordnung, Abb. 198 stellt einen Bezug zu einem speziellen Graphen, dem *Heawood-Graphen* her.

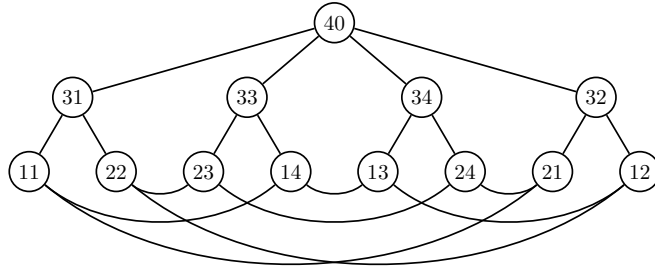


Abb. 197: Isomorphe Darstellungen des endlichen Graphen aus Abb. 196. Die Knoten sind entsprechend der ihnen zugeordneten Zn-Atome markiert (z.B. Zn40 = 40). Die obige Umzeichnung ist offensichtlich sehr viel besser geeignet die inhärente hierarchische Struktur und bilaterale Symmetrie des Graphen und des durch ihn repräsentierten Netzwerkes aus Zn-Atomen zu verdeutlichen. Ausgehend von der Defektstelle 40 erreicht man mit Kantenzügen der Länge 0, 1 bzw. 2 die Anzahl von 1, 4 bzw. 8 Knoten, diese sind dann nur noch untereinander verknüpft. Zwei beliebige Knoten sind maximal einen Kantenzug der Länge 3, dem Durchmesser des Graphen, voneinander entfernt.

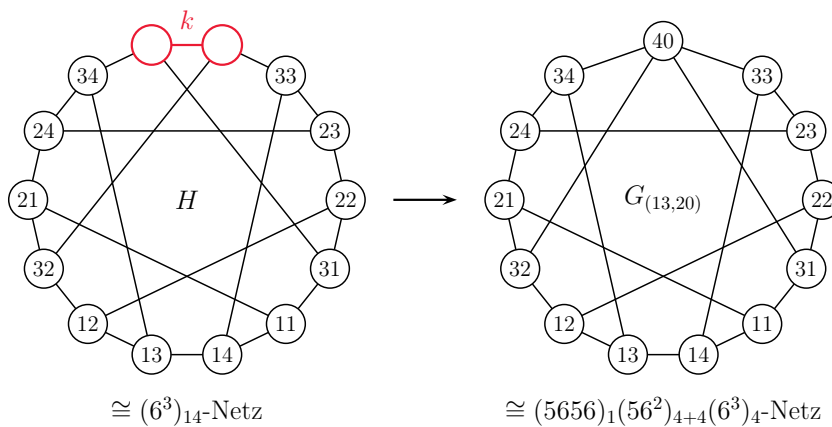


Abb. 198: Ableitung des Graphen $G_{(13,20)}$ aus dem *Heawood-Graphen* H durch Kontraktion der Kante k , in Formelschreibweise: $G_{(13,20)} = H * k$ (vgl. S. 192, [621]). In der kristallographischen Interpretation entspricht der *Heawood-Graph* dem unverzerrten Honigwabennetz, von dem sich das primäre Netz ableitet. Die Kantenkontraktion repräsentiert also die Defektbildung. Die Vertexkonfigurationen ändern sich hierbei wie unterhalb der Graphendiagramme angegeben. Sowohl H wie $G_{(13,20)}$ sind nicht planar, d. h. es gibt keine Einbettung in der Ebene, bei der sich nicht mindestens zwei Kanten überschneiden. Hingegen lassen sich H wie $G_{(13,20)}$ auf der Oberfläche eines Torus einbetten (siehe speziell [660, 661] und auch [642] bzw. [643] unter dem Stichwort „Regelmäßige Karten“ bzw. „regular maps“, jeweils auf dem Torus).

Alternativ läßt sich das Verknüpfungsmuster aber auch in numerischer Form festhalten, z. B. in Form der *Adjazenzmatrix* (Nachbarschaftsmatrix). Für einen Graphen G mit n Knoten, durchnumeriert als v_1, \dots, v_n , ist dies die auf diese spezielle Numerierung bezogene $n \times n$ -Matrix $\mathbf{A}(G) = (a_{ij})$, in der das (i, j) -te Element a_{ij} gleich der Anzahl der die Knoten v_i und v_j verbindenden Kanten ist (S. 39, [621]). Im Fall des Graphen $G_{(13,20)}$ ist $a_{ij} = 1$, wenn zwischen

den Atomen der i -ten Zeile und der j -ten Spalte eine Nachbarschaftsbeziehung innerhalb des primären Netzes besteht und $a_{ij} = 0$, sofern dies nicht der Fall ist. Die Adjazenzmatrix \mathbf{A} und das Quadrat der Adjazenzmatrix $\mathbf{A}^2 = (b_{ij})$ des Graphen $G_{(13,20)}$ sind durch die 13×13 -Matrizen

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\mathbf{A}(G_{(13,20)})} \quad \underbrace{\begin{pmatrix} 3 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 3 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 3 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 3 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 3 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 4 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 3 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 3 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 3 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 3 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 3 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\mathbf{A}^2(G_{(13,20)})} \quad (19.6.21)$$

gegeben. Die Reihenfolge der Knoten entspricht der Reihenfolge der Atome

$$\text{Zn}(14 \rightarrow 11 \rightarrow 31 \rightarrow 22 \rightarrow 23 \rightarrow 33 \rightarrow 40 \rightarrow 34 \rightarrow 24 \rightarrow 21 \rightarrow 32 \rightarrow 12 \rightarrow 13)$$

von links nach rechts bzw. von oben nach unten. Das Quadrat der Adjazenzmatrix enthält mit jedem Eintrag b_{ij} Informationen über die Anzahl der Kantenfolgen¹¹⁷ der Länge zwei vom Knoten v_i zum Knoten v_j .^[621] So ist Atom Zn14 jeweils zwei Kantenfolgen von den Atomen Zn31, Zn23, Zn40, Zn34, Zn21 und Zn12 entfernt. Außerdem ist es in dreifacher Weise über zwei Kantenfolgen mit sich selbst verbunden, d.h. es besitzt drei benachbarte Lagen im primären Netz. Die Diagonalelemente der Matrix zeigen im Fall der quadrierten Adjazenzmatrix also die Anzahl der Nachbarn an. Ohne weitere Beispiele zu nennen sei noch erwähnt, daß die Einträge der n -fach potenzierten Adjazenzmatrix die Anzahl unterschiedlicher Kantenfolgen der Länge n zwischen zwei Knoten kodieren (S. 41, [621]).

Betrachtet man die Defektbildung innerhalb des primären Netzes noch einmal im Hinblick auf die Entwicklung der regulär hexagonalen Flächenstücke f_6 des Honigwabennetzes, dann erhält man aus vier solcher Flächenstücke, wie in Abb.193 A gezeigt, zwei pentagonale und zwei hexagonale, nun aber irreguläre (') Polygone (Sanduhr-Defekt).

$$4f_6 \longrightarrow 2f_5' + 2f_6' \quad (19.6.22)$$

Verbindet man die bei der Defektbildung aufeinanderzurückenden Atome, dann kann man sich das entstandene Sanduhrmotiv auch als aus zwei trigonalen und vier pentagonalen Flächenstücken aufgebaut denken (vgl. Abb. 193 A).

$$2f_5' + 2f_6' \cong 2f_5' + 2(f_3' + f_5') \cong 2f_3' + 4f_5' \longrightarrow 2f_3 + 4f_5 \quad (19.6.23)$$

¹¹⁷Eine Kantenfolge unterscheidet sich von einem Kantenzug dadurch, daß in einer Kantenfolge gleiche Kanten mehrfach durchlaufen werden können, während dies in einem Kantenzug nicht der Fall ist. Ein Kantenzug ist daher eine Kantenfolge, in der jede Kante genau einmal vorkommt (S. 29, [621]).

Die Vertexkonfiguration im Zentrum wäre dann 3535. Setzte man die Konstruktion ausgehend von regulären Polygonen gedanklich soweit fort, daß alle Vertices diese Konfiguration erhalten, erhielte man als konvexes, semireguläres Polyeder das Ikosidodekaeder.

Abschließend sollen die prediktiven Möglichkeiten des graphentheoretischen Ansatzes für die Kristallchemie anhand eines Beispiels vertieft werden. Wie an anderer Stelle dieser Arbeit gezeigt wird (Kapitel 23.1.2) ist die Substitution eines deutlichen Anteils des Zinks durch Magnesium prinzipiell möglich. Von besonderem Interesse erweist sich dies für die Phase IrZn_3 , die eine Randphase des pseudo-binären Schnittes $\text{IrZn}_3\text{--IrMg}_3$ darstellt. Dem derzeitigen Kenntnisstand zufolge erfolgt die Substitution in dem durch den Graphen $G_{(13,20)}$ beschriebenen primären Netz. Sollte die Besetzung von Positionen des primären Netzes für eine der Komponenten Mg oder Zn nach dem Prinzip der maximalen Selbstvermeidung bis hin zu höheren Substitutionsgraden und unter prinzipiellem Erhalt des Strukturtyps fortschreiten (= Randbedingungen), dann kann aus der in Abb. 199 gezeigten „Knotenfärbung“¹¹⁸ auf einen maximalen Substitutionsgrad gemäß



geschlossen werden, wenn M die selbstvermeidende Komponente bezeichnet (= mögliche, die Randbedingungen erfüllende, Vorhersage).

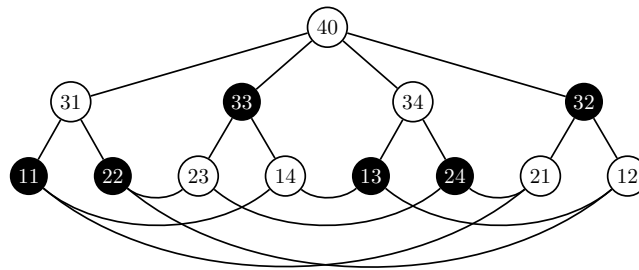


Abb. 199: Binäre „Knotenfärbung“ des in Abb. 197 dargestellten Graphen $G_{(13,20)}$. Die Verteilung der schwarzen Komponente folgt dem Prinzip der maximalen Selbstvermeidung. Der nach diesem Prinzip maximal erreichbare Substitutionsgrad, d. h. die Anzahl „weißer“ Knoten, die durch „schwarze“ Knoten ersetzt werden können, liegt im gezeigten Beispiel bei $6/13 \approx 0,46$.

Sind die gewählten Randbedingungen zutreffend, wofür der experimentelle Nachweis noch aussteht, dann wäre ein Wechsel des Strukturtyps spätestens für eine ternäre Phase der Zusammensetzung $(\text{IrZn}_3)_{0,54}(\text{IrMg}_3)_{0,46}$ oder $(\text{IrZn}_3)_{0,46}(\text{IrMg}_3)_{0,54}$ zu erwarten, je nachdem, ob es sich bei der selbstvermeidenden Komponenten um Mg oder Zn handelte. Die experimentelle Prüfung dieses Befundes wird allerdings noch durch das Unvermögen vereitelt, für die ternäre Reihe $\text{Ir}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_3$ kontrolliert homogene Proben von definierter Zusammensetzung herzustellen.

19.6.5 Zur Geometrie der Defektbildung

Modelle der Relaxation Neben den qualitativ unterschiedlichen Möglichkeiten der Defektbildung existieren weitere Unterschiede bezüglich der quantitativen Ausprägung der Relaxation innerhalb eines Modells. Für den Defektbildungsmechanismus A aus Abb. 193 illustriert dies Abb. 200. Der

¹¹⁸Es handelt sich nicht um eine Knotenfärbung im mathematisch strengen Sinne, da es mit nur zwei Farben für den Graph $G_{(13,20)}$ nicht möglich ist adjazente Knoten gleicher Färbung zu vermeiden. Dies kann erst mit minimal drei verschiedenen Farben erreicht werden, man sagt $G_{(13,20)}$ ist 3-chromatisch.

Anschaulichkeit halber werden die quantitativ konkurrierenden Mechanismen durch der klassischen Physik entlehene Modellbildungen im Bild eines *Federmodells* bzw. eines *Zentralpotentials* beschrieben. Damit soll jedoch keine empirische Aussage zur chemischen Bindungssituation getroffen werden. Allenfalls wäre das Federmodell im Hinblick darauf erwähnenswert, daß es mit den minimalen interatomaren Abständen der Zn-Atome innerhalb des primären Netzes korreliert.

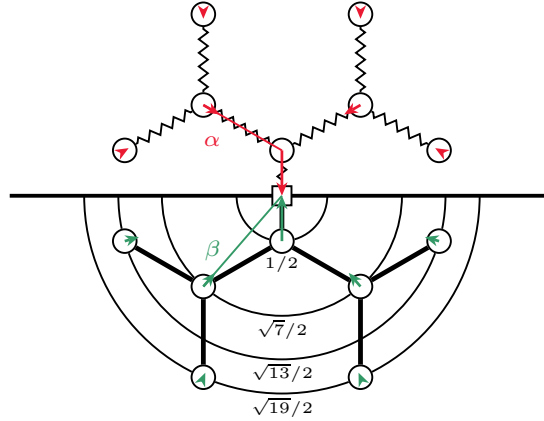


Abb. 200: Konkurrierende Defektbildungsmodelle und ihre erwarteten Auswirkungen auf Richtung und Stärke von Atomauslenkungen in der Umgebung der Defektstelle. Zu unterscheiden ist ein kontinuumsmechanisches Federmodell (oben) von dem eines radialsymmetrischen, durch ein Zentralpotential beschreibbaren Kraftfeldes (unten).

Die Relaxation lässt sich allgemein durch die Angabe von Verschiebungsvektoren \mathbf{v}_{xyz} für die einzelnen Atome kennzeichnen. Für viele Zwecke genügt es, das Ausmaß der Verrückungen auf atomarer Ebene zu kennen, das für jedes Atom durch den Betrag des Verschiebungsvektors gegeben ist. Um aber die Defektbildung im Detail quantitativ nachzeichnen zu können, ist auch die jeweilige Richtung der Verschiebung von Interesse. Als internes Referenzsystem dient hierbei das unverzerrte Honigwabennetz mit den diesbezüglichen Referenzrichtungen α und β . Die durch α beschriebene Richtung entspricht einer auf die Kanten des regulären Honigwabennetzes beschränkte Bewegung (Federmodell). Eine in direkter Linie zur Defektstelle erfolgende Bewegung ist entsprechend mit der Richtungsangabe β gekennzeichnet (Zentralpotentialmodell). Die Frage ob ein Modell, und wenn ja, welches, bevorzugt ist, lässt sich dann einfach dadurch klären, daß man die Verschiebungsvektoren der zur Defektstelle nächstbenachbarten Atome bezüglich der ausgezeichneten Richtungen α und β in ihre Komponenten zerlegt.

$$\mathbf{v}_{xy0} = \alpha \overrightarrow{P_2P_1} + \beta \overrightarrow{P_2P_0} \quad (19.6.25)$$

Dies ist im linken Teil der Abb. 201 skizziert.

Unter Zuhilfenahme der in den Abschnitten 19.4.3 bzw. 19.4.4 abgeleiteten Idealkoordinaten und in der nach Gl. (19.6.61) eingeführten Schreibweise für die Koordinatenvektoren \mathbf{x}_i lässt sich dies für die vier der Defektstelle nächstbenachbarten Lagen nach dem Ansatz

$$\mathbf{x}_{f'} = \mathbf{x}_f + \alpha_f (\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_f) + \beta_f (\mathbf{x}_{ei} - \mathbf{x}_f), \quad (19.6.26)$$

$$\mathbf{x}_{h'} = \mathbf{x}_h + \alpha_h (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_h) + \beta_h (\mathbf{x}_{ei} - \mathbf{x}_h), \quad (19.6.27)$$

$$\mathbf{x}_{n'} = \mathbf{x}_n + \alpha_n (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_n) + \beta_n (\mathbf{x}_{ei} - \mathbf{x}_n), \quad (19.6.28)$$

$$\mathbf{x}_{u'} = \mathbf{x}_u^{\leftarrow} + \alpha_u (\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_u^{\leftarrow}) + \beta_u (\mathbf{x}_{ei} - \mathbf{x}_u^{\leftarrow}), \quad (19.6.29)$$

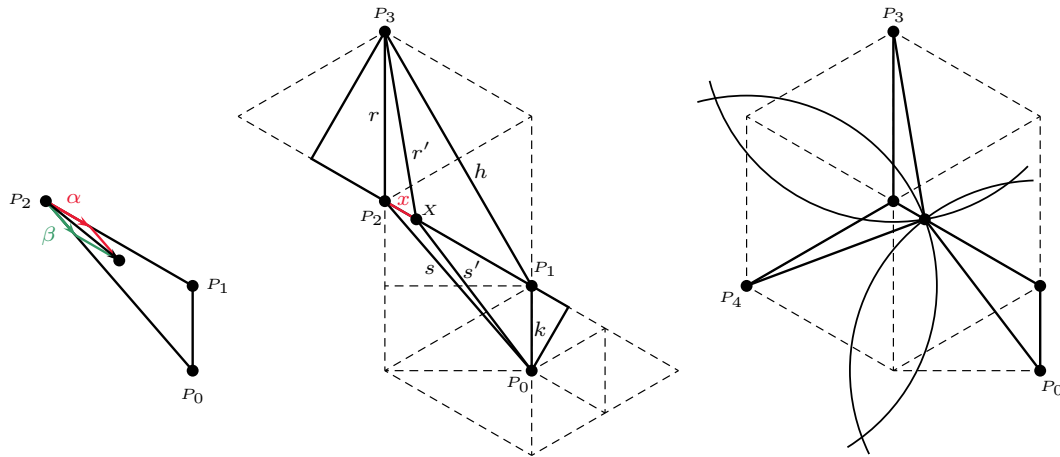


Abb. 201: Komponentenzerlegung des Verschiebungsvektors (links, vgl. Gl. (19.6.25)) und Bindungslängenausgleich im Federmodell (mitte und rechts, vgl. Gl. (19.6.34)). Die Skizzen stellen jeweils einen hinreichenden Ausschnitt der in Abb. 200 gezeigten geometrischen Anordnung dar. Der Punkt X des Bindungslängenausgleichs ist der Schnittpunkt dreier Kreise mit gleichem Radius $\frac{\sqrt{247}}{14} a$ und den Mittelpunkten P_0 , P_3 und P_4 .

formulieren. Aufgrund der Lage der Defektstelle innerhalb der Elementarzelle ist hierbei in einem Fall eine zusätzliche Korrektur gemäß

$$\mathbf{x}_u^{\leftarrow} = \mathbf{x}_u - t(1, 0) \quad (19.6.30)$$

vonnöten, wobei $-t(1, 0)$ die Verschiebung der Koordinaten um den Betrag eines Translationsvektors in die negative a -Richtung bezeichnet (periodische Randbedingungen). Die Vektoren $\mathbf{x}_{i'}$ sind auf Grundlage der verfeinerten Koordinaten definiert und damit die experimentelle Referenz. Die zwei unbekannt Faktoren α_i und β_i bestimmen sich jetzt für jede Lage i aus der Lösung eines Systems zweier linearer Gleichungen. Dies sei anhand der Beispielrechnung

$$\begin{pmatrix} 0,0121 \\ 0,2058 \end{pmatrix}_{u'} = \begin{pmatrix} -1 \\ 4 \end{pmatrix}_u + \alpha_u \left\{ \begin{pmatrix} 4 \\ 5 \end{pmatrix}_e - \begin{pmatrix} -1 \\ 4 \end{pmatrix}_u \right\} + \beta_u \left\{ \begin{pmatrix} 6 \\ 7,5 \end{pmatrix}_{ei} - \begin{pmatrix} -1 \\ 4 \end{pmatrix}_u \right\} \quad (19.6.31)$$

illustriert, die Gl. (19.6.29) mit eingesetzten Werten für die Vektoren zeigt. Die Ergebnisse ähnlicher Rechnungen für die weiteren Gleichungen sind in Tab. 127 zusammengefasst. Als Ergebnis lässt sich dieser entnehmen, daß die Verschiebung im wesentlichen dem Federmodell folgt.

Tab. 127: Zerlegung der Verschiebungsvektoren $\mathbf{x}_{i'}$ in ihre Komponenten α_i und β_i bezüglich der Vektoren $\overrightarrow{P_2P_1}$ und $\overrightarrow{P_2P_0}$. Für das reine Federmodell gilt $\alpha > 0$, $\beta = 0$, für ein reines Zentralpotential entsprechend $\alpha = 0$, $\beta > 0$.

Atom (Lage i)	$\mathbf{x}_{i'} = (x, y)^T$	α_i	β_i	$\beta_i / \frac{\sqrt{7}}{2}$
Zn31 (f)	$(0,2301; 0,0985)^t$	0,2057	0,0378	0,0286
Zn32 (h)	$(0,3388; 0,6347)^t$	0,1350	0,0202	0,0153
Zn33 (n)	$(0,5801; 0,5142)^t$	0,1381	0,0182	0,0138
Zn34 (u)	$(0,0121; 0,2058)^t$	0,2035	0,0338	0,0256
Mittelwerte:		0,1706	0,0275	0,0208
Standardabweichungen:		0,0393	0,0098	0,0074
Bindungslängenausgleich (Federmodell):		0,2143	0	0

Um dies zu zeigen, kann man einen Idealwert einer dem Federmodell folgenden Verschiebung berechnen, und zwar unter der Annahme, daß es zu einem „Bindungslängenausgleich“ bezüglich

der Strecken $\overline{P_3X}$ und $\overline{XP_0}$ kommt. Die geometrischen Verhältnisse sind im mittleren Teil der Abb. 201 dargestellt. Aus der Zeichnung lassen sich die funktionalen Zusammenhänge

$$r'(x) = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)^2 + \left(\frac{a}{2} + x\right)^2} = \sqrt{a^2 + ax + x^2} \quad (19.6.32)$$

$$s'(x) = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)^2 + \left(\frac{1}{4}a + a - x\right)^2} = \sqrt{\frac{7}{4}a^2 - \frac{5}{2}ax + x^2} \quad (19.6.33)$$

ableiten. Aus der Bedingung der Gleichheit der transformierten Strecken r' und s' am Punkt X ergibt sich dann der Betrag der für einen Bindungslängenausgleich im Federmodell notwendigen Verschiebung zu $\frac{3}{14} \approx 21,4\%$ der Länge des Gitterparameters a .

$$r'(x) = s'(x) \quad (19.6.34)$$

$$\sqrt{a^2 + ax + x^2} = \sqrt{\frac{7}{4}a^2 - \frac{5}{2}ax + x^2} \Rightarrow x = \frac{3}{14}a \approx 0,214a \quad (19.6.35)$$

Die Proberechnung ergibt die korrekten Extremalwerte

$$r'|_{x=0} = r = a \quad \wedge \quad r'|_{x=a} = h = \sqrt{3}a \quad (19.6.36)$$

$$s'|_{x=0} = s = \frac{\sqrt{7}}{2}a \quad \wedge \quad s'|_{x=a} = k = \frac{a}{2} \quad (19.6.37)$$

und wie beabsichtigt gleiche Längen

$$r'|_{x=\frac{3}{14}a} = s'|_{x=\frac{3}{14}a} = \frac{\sqrt{247}}{14}a \approx 1,123a \quad (19.6.38)$$

für die Strecken r' und s' .

Die für einen solchen speziell gewählten Verschiebungsfaktor konstruierten Defektmodelle besitzen hinsichtlich des Aufbaus der primären Netze einige bemerkenswerte Eigenschaften (Abb. 202):

- (i) Innerhalb des primären Netzes treten nur *zwei* verschieden große Abstände auf: kurze, mit **S** gekennzeichnete, sowie lange, mit **L** symbolisierte. Die relative Häufigkeit der Längen beträgt $\mathbf{S} : \mathbf{L} = 8 : 12$. Der Quotient $\frac{\mathbf{L}}{\mathbf{S}}$ ist irrational (Gl. 19.6.38). Die kurzen Abstände bilden eine eindimensional unendliche Kette, welche die Defektbereiche gegeneinander separiert. Die Kettenwinkel betragen, wie in einer defektfreien Struktur, durchgehend $\zeta = 120^\circ$.
- (ii) Das primäre Netz kann als eine Parkettierung der Ebene durch *vier* verschiedene Arten von Vielecken, den Prototiles der Pflasterung, aufgefasst werden. Neben einer pentagonalen Kachel **p**, existieren drei verschiedenartige Formen hexagonaler Kacheln **h**₁ – **h**₃, im Verhältnis $\mathbf{p} : \mathbf{h}_1 : \mathbf{h}_2 : \mathbf{h}_3 = 2 : 2 : 2 : 1$.
- (iii) Die Prototiles sind durch ihre Innenwinkel definiert (diese werden hierbei durch den geschilderten Mechanismus der Defektbildung eindeutig festgelegt): $\alpha = 105,38^\circ$, $\beta = 74,62^\circ$, $\gamma = 106,83^\circ$, $\delta = 110,48^\circ$, $\varepsilon = 152,20^\circ$, $\zeta = 120^\circ$, $\eta = 100,97^\circ$, sowie $\theta = 129,52^\circ$. Mögliche

Kombinationen zum Vollwinkel sind hierbei, ohne Berücksichtigung der Reihenfolge: $\alpha^2\beta^2$, $\delta\zeta\theta$, $\gamma\varepsilon\eta$ und ζ^3 . Innerhalb der primären Netze beobachtete Kombinationen sind, unter Berücksichtigung der Reihenfolge: $\alpha\beta\alpha\beta$ ($\neq \alpha^2\beta^2$), sowie $\delta\zeta\theta$ und $\gamma\varepsilon\eta$ in mathematisch positiver und negativer Drehrichtung. Die mögliche Kombination ζ^3 , repräsentativ für die defektfreie Anordnung, tritt nicht auf. Alle Prototiles sind ihrerseits *achiral*, die aus ihnen zusammengesetzte Pflasterung ist dagegen *chiral*.

Der Skalierungsfaktor $\frac{1}{5} = \frac{\sqrt{247}}{14}$ gehört zur Menge der quadratisch irrationalen Zahlen, die sich allgemein in der Form

$$\frac{a + b\sqrt{c}}{d}, \tag{19.6.39}$$

mit $a, b, d \in \mathbb{Z}$, $c \in \mathbb{N}$ und nicht als Quadratzahl darstellbar, sowie $b, d \neq 0$, schreiben lassen. Im konkreten Fall ist $a = 0, b = 1, c = 247, d = 14$. Quadratisch irrationale Zahlen sind jene irrationalen Zahlen, die eine Lösung zu einer quadratischen Gleichung mit rationalen bzw. ganzzahligen Koeffizienten darstellen. Der Quotient $\frac{\sqrt{247}}{14}$ ist hierbei die positive Lösung der quadratischen Gleichung $196x^2 - 247 = 0$. Für alle quadratisch irrationalen Zahlen, und zwar nur für diese, existiert eine Darstellung als Entwicklung in einen periodisch fortlaufenden Kettenbruch. Allgemein können alle reellen Zahlen in einen Kettenbruch entwickelt werden. Einfache Kettenbrüche sind algebraische Ausdrücke der Form

$$x = a_0 + \frac{1}{a_1 + \frac{1}{a_2 + \frac{1}{a_3 + \dots}}}, \tag{19.6.40}$$

in denen alle Zähler den Wert Eins annehmen. Alternative Notationen hierfür sind

$$x = a_0 + \frac{1}{a_1 + \frac{1}{a_2 + \frac{1}{a_3 + \dots}}} \text{ und} \tag{19.6.41}$$

$$x = [a_0; a_1, a_2, a_3, \dots], \tag{19.6.42}$$

von denen die letzte wegen ihrer Kompaktheit vorzuziehen ist. Rationale Zahlen sind durch eine endliche Kettenbruchentwicklung gekennzeichnet, während irrationale Zahlen nur durch unendliche Kettenbrüche dargestellt werden können. Durch sukzessiven, gliedweisen Abbruch der Kettenbruchentwicklung erhält man eine Folge rationaler Approximationen der irrationalen Zahl, deren Glieder sich dem Grenzwert, der dem Übergang zum unendlichen Kettenbruch entspricht, alternierend beliebig dicht annähern. Die rationalen Approximationen, die sich aus der schrittweisen Kettenbruchentwicklung ergeben, stellen hierbei jeweils die *besten rationalen Approximationen* der reellen Zahl x dar. Jede *periodische* Kettenbruchentwicklung entspricht in eindeutiger Weise einer quadratisch irrationalen Zahl. Die Umkehrung trifft gleichfalls zu. Für $\frac{\sqrt{247}}{14}$ ergibt sich so die Kettenbruchentwicklung

$$\begin{aligned} & [1; \overline{8, 6, 2, 1, 4, 1, 7, 1, 4, 8, 1, 3, 2, 6, 1, 3, 2, 1, 2, 1, 3, 2, 1, 1, 1, 1, 4, 2, 1, 1, 2, 2, 2, 25, 2, 8, \dots} \\ & \dots \overline{2, 25, 2, 2, 2, 1, 1, 2, 4, 1, 1, 1, 1, 2, 3, 1, 2, 1, 2, 3, 1, 6, 2, 3, 1, 8, 4, 1, 7, 1, 4, 1, 2, 6, 8, 2}] \end{aligned} \tag{19.6.43}$$

mit einer 72-stelligen Periode. Allgemein beginnt die Periode im Fall einer quadratisch irrationalen Zahl mit dem zweiten Folgeglied a_1 und endet mit einer Zahl a_n , die dem doppelten des ersten Folgeglieds a_0 entspricht. Der Bereich zwischen dem Folgeglied a_1 bis zur vorletzten Zahl a_{n-1} der Periode ist palindromisch (in entgegengesetzten Leserichtungen gleich). Als Folge rationaler Approximationen ergibt sich

$$\frac{1}{1}, \frac{9}{8}, \frac{55}{49}, \frac{119}{106}, \frac{174}{155}, \frac{815}{726}, \frac{989}{881}, \frac{7738}{6893}, \frac{8727}{7774}, \frac{42646}{37989}, \frac{349895}{311686}, \frac{392541}{349675}, \dots \quad (19.6.44)$$

Andere quadratisch irrationale Zahlen sind z.B.

$$\tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = [1; \bar{1}], \quad \lambda = 1 + \sqrt{2} = [2; \bar{2}], \quad \text{sowie} \quad \xi = 2 + \sqrt{3} = [3; \bar{1}, \bar{2}], \quad (19.6.45)$$

denen darüber hinaus gemein ist, daß sie als irrationale Skalierungsfaktoren (Inflations-, Selbstähnlichkeits- bzw. skaleninvariante Faktoren) bei penta- und dekagonalen, sowie ikosaedrischen (τ) und bei oktagonalen (λ) und dodekagonalen (ξ) quasiperiodischen Tilings und Quasikristallen auftreten. Die Bedeutung quadratisch irrationaler Zahlen reicht in diesem Fall soweit, daß die bislang experimentell ausschließlich beobachteten n -zähligen Rotationssymmetrien zweidimensional quasiperiodischer Kristalle mit $n = 5, 8, 10$ und 12 darauf zurückgeführt werden, daß nur für diese Werte von n der Ausdruck $\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right)$ einer quadratisch irrationalen Zahl entspricht. Im Unterschied hierzu ist der entsprechende Ausdruck im kristallographischen Fall, d.h. für $n = 2, 3, 4$ und 6 , rational.^[662]

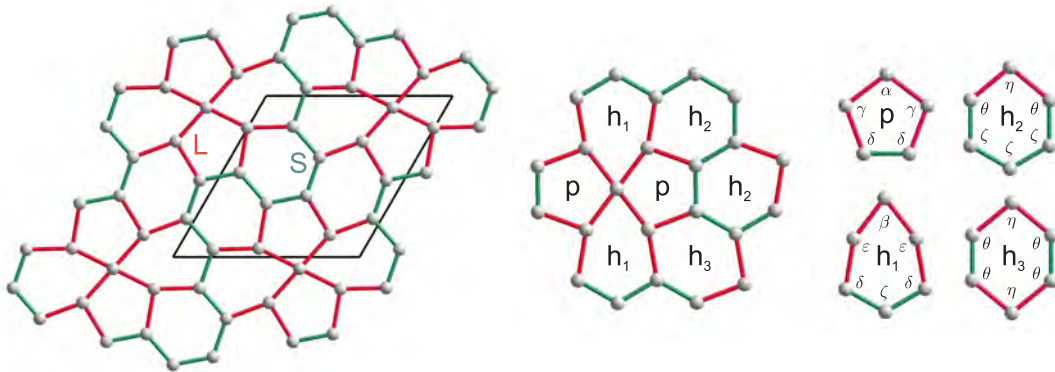


Abb. 202: Interatomare Abstände und Winkel innerhalb des primären Netzes eines idealen Defektmodells.

Das Vorkommen eines irrationalen Längenverhältnisses langer und kurzer Abstände $\frac{L}{S} = \frac{\sqrt{247}}{14}$ erinnert an die Konstruktion eindimensionaler, quasiperiodischer „Kristalle“, deren wohl bekannteste Vertreter auf der *Fibonacci*-Folge, mit dem Verhältnis des goldenen Schnittes, $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ als irrationaler Skalierungsfaktor, basieren. Ob anhand der abgebildeten Prototile weitere, im besten Falle quasiperiodische Pflasterungen der Ebene realisiert werden können, ist allerdings unbekannt.

Wie der Vergleich mit den in Tab. 127 aufgelisteten Werten zeigt, liegen die experimentell bestimmten Resultate nur geringfügig unterhalb dieser Marke, womit gezeigt ist, daß die Verschiebung insgesamt durch die Komponente in Richtung des Vektors $\overrightarrow{P_2P_1}$ dominiert wird, während der Anteil in Richtung des Vektors $\overrightarrow{P_2P_0}$ zwar vorhanden, aber betragsmäßig klein ist ($\alpha \gg \beta$). Insgesamt lässt sich ein leicht asymmetrisches Verhalten erkennen, insofern die Verschiebungen

auf einer Seite der Defektstelle (Zn31 & Zn34) die der anderen (Zn32 & Zn33) überwiegen. Dies ist aber im Einklang mit der ebenfalls zu beobachtenden Auslenkung des Atoms Zn40 von seiner Idealposition in Richtung der weniger stark ausgelenkten Atome. Die strukturchemischen Gründe für eine solche geringfügige Asymmetrie liegen derzeit noch im Unklaren und die vorgenommene Analyse kann, bezüglich der getroffenen Annahmen aber auch in Anbetracht der Fehler des verfeinerten Strukturmodells, nur als vorläufig bewertet werden. Allerdings beruht die Ableitung idealisierter Strukturmodelle für die im nächsten Abschnitt vorgestellten möglichen Defektklassen mit sich anschließender Simulationen von Pulverbeugungsdiagrammen auf dieser Analyse. Dazu werden die geringen Abweichungen von der durch das Federmodell repräsentierten Situation vernachlässigt, also β_i Null gesetzt, wodurch sich z.B. Gl. (19.6.26) zu

$$\mathbf{x}_{f'} = \mathbf{x}_f + \alpha \mathbf{r}_{ef} = \mathbf{x}_f + \alpha (\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_f) = \alpha \mathbf{x}_e + (1 - \alpha) \mathbf{x}_f \quad (19.6.46)$$

vereinfacht.

Die Koordinaten eines auf diese Weise konstruierten Defektmodells (mit $\alpha = \frac{3}{14}$) sind in Tab. 128 zusammen mit den bereits zuvor abgeleiteten Idealkoordinaten und denen eines verfeinerten Strukturmodells aufgelistet. Die für die Lagen „e“ und „i“ (defektbildende Lagen) sowie „f“, „h“, „n“ und „u“ (relaxierende Lagen) berechneten Veränderungen führen in der Mehrzahl der Fälle zu einer Verbesserung der Näherung.

Dies zeigt sich exemplarisch auch in den in Tab. 129 aufgelisteten minimalen und maximalen, absoluten Koordinatendifferenzen. Die naturgemäß am stärksten abweichende Lage des Atoms Zn40 wird in dem idealen Defektmodell um vieles besser angepasst; die prozentuale Abweichung sinkt hier von zuerst 37% auf nur noch 5%. Die maximale Abweichung der Koordinaten in der **ab**-Ebene sinkt von ≈ 150 pm auf nur mehr ein Drittel (≈ 55 pm), was etwa dem Doppelten der maximalen Abweichungen entlang der **c**-Achse (≈ 25 pm) entspricht. Die maximale Abweichung im Defektmodell rührt von der Asymmetrie der Defektbildung her, insofern die Verschiebung der Atome Zn32 und Zn33 mit einem empirisch bestimmten $\alpha \approx 0,13$ geringer ausfällt (vgl. Tab. 127).

Schlußfolgerungen In jedem Fall zeigt das Defektmodell bei einfach gehaltener Konstruktionsweise bereits eine sehr gute Übereinstimmung mit dem verfeinerten Strukturmodell des IrZn_3 . Daher kann es beispielsweise dazu benutzt werden, um komplexere Defektmodelle, wie die der Dreiecksdomänenstruktur und vergleichbarer Realstrukturen, zu entwickeln. In einem nächsten Schritt können so konstruierte Modelle dazu benutzt werden, Ausschnitte hochaufgelöster TEM-Abbildungen zu simulieren. Schließlich lassen sich auch nur über die unterschiedlichen Defektmodelle Pulverdiffraktogramme simulieren, die direkt mit Meßdaten verglichen werden können oder als Startmodelle für Rietveld-Verfeinerungen geeignet sind.

19.6.6 Färbproblem und Klassifikation des sekundären Netzes

Strukturgeometrie Die metrischen Eigenschaften des sekundären Netzes sind in Tab. 130 und Tab. 131 aufgelistet. Der global gemittelte interatomare Abstand von $\langle d_{M-M'} \rangle = 421(14)$ pm entspricht hierbei dem Erwartungswert der hexagonalen Basisgitterkonstanten a , allerdings gilt dies nur unter der Einschränkung deutlicher lokaler Abweichungen, indiziert durch die betragsmäßige

Tab. 128: Gegenüberstellung der Koordinaten einer unverzerrten (Idealkoordinaten), ideal verzerrten (ideales Defektmodell) und der real verzerrten Struktur (verfeinertes Strukturmodell, Kristall whir2m) des IrZn₃. Koordinaten, die sich im idealen Defektmodell gegenüber denen der unverzerrten Idealstruktur verändern, sind eingerahmt hervorgehoben. Die *z*-Koordinate des Atoms M1 ist im verfeinerten Strukturmodell auf Null fixiert (vgl. 19.4.1).

Lage	Idealkoordinaten			Defektmodell (ideal)			Atom	Strukturmodell IrZn ₃		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
A	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	M1	0,0023	0,9882	0
b	0,0476	0,8095	0,1667	0,0476	0,8095	0,1667	Zn11	0,0591	0,8236	0,1980
c	0,0952	0,6190	0,1667	0,0952	0,6190	0,1667	Zn21	0,1028	0,6161	0,1931
D	0,1429	0,4286	0,0000	0,1429	0,4286	0,0000	M2	0,1404	0,4378	0,9886
e	0,1905	0,2381	0,1667	0,2857	0,3571	0,1667	Zn40	0,3005	0,3732	0,1655
f	0,2381	0,0476	0,1667	0,2279	0,0884	0,1667	Zn31	0,2291	0,0985	0,1741
G	0,2857	0,8571	0,0000	0,2857	0,8571	0,0000	M3	0,2701	0,8514	0,0047
h	0,3333	0,6667	0,1667	0,3435	0,6259	0,1667	Zn32	0,3400	0,6345	0,1699
i	0,3810	0,4762	0,1667	0,2857	0,3571	0,1667	Zn40	0,3005	0,3732	0,1655
J	0,4286	0,2857	0,0000	0,4286	0,2857	0,0000	Ir4	0,4335	0,2836	0,9828
k	0,4762	0,0952	0,1667	0,4762	0,0952	0,1667	Zn22	0,4587	0,0954	0,1651
l	0,5238	0,9048	0,1667	0,5238	0,9048	0,1667	Zn12	0,5146	0,8992	0,1448
M	0,5714	0,7143	0,0000	0,5714	0,7143	0,0000	Ir5	0,5753	0,7164	0,0143
n	0,6190	0,5238	0,1667	0,5272	0,4626	0,1667	Zn33	0,5792	0,5145	0,1685
o	0,6667	0,3333	0,1667	0,6667	0,3333	0,1667	Zn23	0,6624	0,3391	0,1629
P	0,7143	0,1429	0,0000	0,7143	0,1429	0,0000	Ir6	0,7100	0,1498	0,0163
q	0,7619	0,9524	0,1667	0,7619	0,9524	0,1667	Zn13	0,7741	0,9669	0,1380
r	0,8095	0,7619	0,1667	0,8095	0,7619	0,1667	Zn14	0,8047	0,7544	0,1662
S	0,8571	0,5714	0,0000	0,8571	0,5714	0,0000	Zn7	0,8669	0,5748	0,9978
t	0,9048	0,3810	0,1667	0,9048	0,3810	0,1667	Zn24	0,9077	0,3690	0,1723
u	0,9524	0,1905	0,1667	0,0442	0,2517	0,1667	Zn34	0,0100	0,2040	0,1556

Größe der zugehörigen Standardabweichung. Im Vergleich mit den entsprechenden metrischen Daten des primären Netzes (Tab. 125 und Tab. 126) sind die geringeren statistischen Fehler zu bemerken, was zum Teil auf die größere Genauigkeit bei der Bestimmung der „Schweratom“lagen (des Ir) in der Kristallstruktur zurückzuführen wäre.

Graphentheoretische Klassifikation Wie dem primären Netz, so läßt sich auch dem sekundären Netz ein endlicher Graph zuordnen, und zwar der vollständige Graph mit sieben Knoten (und 21 Kanten), K_7 , der in der toroidalen Einbettung der duale Graph zum *Heawood*-Graphen ist (Abb. 203).^[621]

Die chromatische Zahl eines vollständigen Graphen entspricht jeweils der Anzahl seiner Knoten, $\chi(K_n) = n$; da jeder Knoten mit jedem anderen Knoten in Kontakt steht, ist eine Knotenfärbung, bei der jedem Knoten genau eine Farbe zugeordnet wird und adjazente Knoten unterschiedliche Farben haben, für weniger als n Farben nicht möglich.^[621] Die im Kontext dieser Arbeit interessante Frage nach der Möglichkeit zweikomponentiger und – auf eine der Komponenten bezogen

Tab. 129: Vergleich der Koordinatensätze der defektfreien und defekthaltigen Idealstruktur mit dem des verfeinerten Strukturmodells. Aufgelistet sind die minimalen und maximalen absoluten Koordinatendifferenzen mit den dazugehörigen Atomlagen. In Klammern angegebene Zahlenwerte stellen die jeweiligen Differenzen in pm dar, die Umrechnung bezieht sich hierbei auf die Gitterparameter $a = 1113,93$ pm (x -, y -Koordinaten) und $c = 800,89$ pm (z -Koordinaten).

Vergleich	$ \Delta x _{\min}$	$ \Delta x _{\max}$	$ \Delta y _{\min}$	$ \Delta y _{\max}$	$ \Delta z _{\min}$	$ \Delta z _{\max}$
Idealkoordinaten vs. Strukturmodell	M1 0,0023 (2,6)	Zn40 0,1100 (122,5)	Zn22 0,0002 (0,2)	Zn40 0,1351 (150,5)	Zn14 0,0005 (0,4)	Zn11 0,0313 (25,1)
Defektmodell vs. Strukturmodell	Zn31 0,0012 (1,3)	Zn33 0,0520 (57,9)	Zn22 0,0002 (0,2)	Zn33 0,0519 (57,8)	Zn14 0,0005 (0,4)	Zn11 0,0313 (25,1)

Tab. 130: Ausgewählte interatomare Abstände des IrZn_3 : Nichtredundante Abstände des sekundären Netzes (whir2m). Der globale mittlere interatomare Abstand innerhalb des sekundären Netzes beträgt $\langle d_{M-M'} \rangle = 421,4$ pm mit einer Standardabweichung von $\sigma(d_{M-M'}) = \pm 14,2$ pm.

M	M'	$d_{M-M'}/\text{pm}$	M	M'	$d_{M-M'}/\text{pm}$	M	M'	$d_{M-M'}/\text{pm}$
M1	M3	397,1(3)	M2	Zn7	403,3(4)	M3	Zn7	397,9(3)
	Zn7	406,7(3)		M3	408,4(2)		Ir4	421,4(2)
	Ir5	417,2(2)		Ir6	423,6(1)		Ir6	433,4(2)
	Ir4	425,6(1)		Ir5	425,5(1)		Ir5	435,2(3)
	Ir6	444,0(2)		Ir4	438,4(2)	Ir4	Ir6	404,6(2)
	M2	444,4(2)	Ir5	Zn7	426,4(4)		Zn7	426,4(3)
Ir6	Zn7	414,9(3)		Ir6	428,0(2)		Ir5	426,4(2)

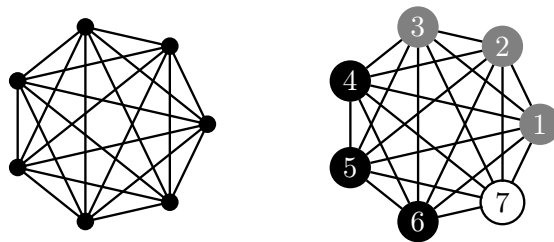


Abb. 203: Repräsentation des sekundären Netzes durch den vollständigen Graph K_7 (links). Die Farbgebung und Numerierung der Knoten (rechts) verweist auf die Dekoration des sekundären Netzes durch Atome in der Kristallstruktur des IrZn_3 : schwarz gefüllte Kreise repräsentieren Ir-Atomlagen, grau gefüllte Kreise gemischt-besetzte Lagen aus Ir- und Zn-Atomen und ein nicht gefüllter Kreis eine durch Zn-Atome besetzte Lage. Die Numerierung entspricht der in Tab. 114 getroffenen Atomzuordnung, jedoch, ähnlich wie in Abb. 197, ohne das jeweils vorangestellte Elementsymbol.

– maximal selbstvermeidender „Knotenfärbungen“ hat für den Graphen K_7 genau eine Lösung, indem ein Atom der einen von sechs Atomen der anderen Komponente umgeben wird, der maximale Substitutionsgrad, bis zu dem es für die Minoritätskomponente noch zu keiner Perkolations kommt, also $1/7$ beträgt.

Tab. 131: Ausgewählte Winkel des IrZn₃: Winkel des sekundären Netzes (whir2m). Der ideale Winkel betrüge in allen Fällen $\kappa = 60^\circ$, was z. B. für die Innenwinkel des Dreiecks Ir4–Ir5–Zn7 sehr gut erfüllt ist.

M'	M	M''	$\phi_{M'-M-M''}/^\circ$	M'	M	M''	$\phi_{M'-M-M''}/^\circ$	M'	M	M''	$\phi_{M'-M-M''}/^\circ$
M2		Ir6	56,95(2)	M2		Ir4	61,94(3)	M2		M3	61,28(6)
Ir6		Ir5	59,49(3)	Ir4		Zn7	60,00(5)	M3		M1	59,14(6)
Ir5	M1	Zn7	62,32(5)	Zn7	Ir5	M1	57,63(5)	M1	Zn7	Ir5	60,05(5)
Zn7		M3	59,33(6)	M1		Ir6	63,37(3)	Ir5		Ir4	60,00(5)
M3		Ir4	61,51(4)	Ir6		M3	60,27(4)	Ir4		Ir6	57,47(5)
Ir4		M2	60,48(3)	M3		M2	56,63(4)	Ir6		M2	62,34(5)
M2		M1	61,89(3)	M2		Ir5	60,49(4)	M2		Zn7	57,48(5)
M1		M3	55,92(3)	Ir5		Ir6	59,04(4)	Zn7		Ir4	62,69(5)
M3	Ir4	Ir6	63,25(4)	Ir6	M3	Ir4	56,49(4)	Ir4	Ir6	M3	60,26(4)
Ir6		Zn7	59,84(5)	Ir4		M1	62,57(4)	M3		Ir5	60,69(3)
Zn7		Ir5	59,99(5)	M1		Zn7	61,53(6)	Ir5		M1	57,13(3)
Ir5		M2	58,92(3)	Zn7		M2	60,01(6)	M1		M2	61,57(2)
M1	M2	Ir4	57,63(3)	Ir5	M2	M3	62,87(4)	Zn7	M2	Ir6	60,18(6)
Ir4		Ir5	59,13(3)	M3		Zn7	58,70(6)	Ir6		M1	61,48(2)

Will man nun darüber hinaus die sieben Positionen des sekundären Netzes in geordneter Weise mit zwei unterschiedlichen Komponenten, d.h. Ir- oder Zn-Atomen besetzen, existieren dafür insgesamt $2^7 = 128$ mögliche Anordnungen. Der Idealzusammensetzung des sekundären Netzes für die Formel IrZn₃ entspricht bezüglich der Anzahl von Ir- zu Zn-Atomen $N_{\text{Ir}} : N_{\text{Zn}}$ ein Verhältnis von 5:2. Dafür verbleiben noch 21 Möglichkeiten, deren Anzahl sich aus der Anzahl der Permutationen von n Elementen, eingeteilt in m Gruppen mit jeweils k_1, k_2, \dots, k_m gleichen Elementen ($k_1 + k_2 + \dots + k_m = n$) nach

$$P_n^{(k_1, k_2, \dots, k_m)} = \frac{n!}{k_1! k_2! \dots k_m!} \quad (19.6.47)$$

berechnet, was im speziellen Fall ($m = 2$) gleichbedeutend zu

$$\frac{n!}{k!(n-k)!} = \binom{n}{k} = \binom{n}{k-n} = C_n^{(k)}, \quad (19.6.48)$$

d.h. zur Anzahl der Kombinationen ohne Wiederholung ist.^[663]

Konkret ergibt sich so

$$\binom{7}{5} = \binom{7}{2} = \frac{7!}{2!5!} = 21. \quad (19.6.49)$$

Die 21 möglichen Dekorationen sind schematisch in Tab. 132 aufgelistet, wobei die Besetzung einer Lage mit Zn-Atomen symbolisch durch \circ und eine solche mit Ir-Atomen durch \bullet dargestellt ist. Die Kennzeichnung der Lagen folgt der in Tab. 114 getroffenen Zuordnung.

Die Lagen des sekundären Netzes gliedern sich im Hinblick auf die experimentell ermittelte Elementverteilung in die Menge gemischtbesetzter Lagen von unterschiedlichem Besetzungsgrad,

Tab. 132: Mögliche Dekorationen des sekundären Netzes durch Ir- (●) und Zn-Atome (○) bei einem Verhältnis $N_{\text{Ir}} : N_{\text{Zn}}$ von 5 : 2. Die Lagen D und S, G und P, sowie J und M sind unter der Symmetrieoperation einer zweizähligen Drechachse äquivalent.

Lage	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	D_8	D_9	D_{10}	D_{11}	D_{12}	D_{13}	D_{14}	D_{15}	D_{16}	D_{17}	D_{18}	D_{19}	D_{20}	D_{21}
A	○	○	○	○	○	○	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
D	○	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
G	●	○	●	●	●	●	○	●	●	●	●	○	○	○	○	●	●	●	●	●	●
J	●	●	○	●	●	●	●	○	●	●	●	○	●	●	●	○	○	○	○	●	●
M	●	●	●	○	●	●	●	●	○	●	●	●	○	●	●	○	●	●	○	○	●
P	●	●	●	●	○	●	●	●	●	○	●	●	●	○	●	●	○	●	○	●	○
S	●	●	●	●	●	○	●	●	●	●	○	●	●	●	○	●	●	○	●	○	○

$M_{\text{M}} = \{A, D, G\}$, sowie die Mengen $M_{\text{Ir}} = \{J, M, P\}$ und $M_{\text{Zn}} = \{S\}$ der reinen Metalle. Unter der Annahme, daß die Mischbesetzung der Lagen A, D und G Ausdruck der Mittelung geordneter Strukturmodelle ist, bleibt zu prüfen, welche unter den in Tab. 132 aufgeführten Dekorationen D_i des sekundären Netzes damit in Einklang zu bringen sind. Alle Dekorationen D_i mit $S \neq \text{Zn}$ und $J, M, P \neq \text{Ir}$ können ausgeschlossen werden, da sich sonst weitere als die beobachteten gemischtbesetzten Lagen ergeben müssten. Unter diesen Bedingungen verbleiben die Dekorationen D_6 , D_{11} und D_{15} als Grundlage geordneter Strukturmodelle. Darunter erweist sich D_{11} , abgesehen von den bereits ausgeschlossenen D_{14} und D_{16} , als die einzige Dekoration, die auch noch mit dem Vorhandensein zweizähliger Drehachsen in der höheren Symmetrie der Raumgruppe $P6_2$ vereinbar ist.

Die Besetzung der gemischtbesetzten Lagen in den Modellen D_6 , D_{11} und D_{15} folgt dem Schema

$$\{A, D, G\} = \underbrace{\{\circ, \bullet, \bullet\}}_{D_6} \text{ bzw. } = \underbrace{\{\bullet, \circ, \bullet\}}_{D_{11}} \text{ bzw. } = \underbrace{\{\bullet, \bullet, \circ\}}_{D_{15}}. \quad (19.6.50)$$

Die mittlere Elementverteilung des verfeinerten Strukturmodells, $\langle D \rangle$, sollte sich aus einer Überlagerung der durch die Dekorationen D_6 , D_{11} und D_{15} repräsentierten Strukturmodelle ergeben

$$\langle D \rangle = w_6 D_6 + w_{11} D_{11} + w_{15} D_{15}, \quad (19.6.51)$$

worin die Anteile der einzelnen Dekorationen am verfeinerten Strukturmodell durch Gewichtungsfaktoren w_i beschrieben werden. Für diese gilt

$$\sum_i w_i = 1. \quad (19.6.52)$$

Für die experimentell beobachteten Besetzungsfaktoren $f_{\text{Ir}}(i)$ folgt daraus

$$f_{\text{Ir}}(\text{M1}) = w_6 f_{\text{Ir}}(A \in D_6) + w_{11} f_{\text{Ir}}(A \in D_{11}) + w_{15} f_{\text{Ir}}(A \in D_{15}), \quad (19.6.53)$$

$$f_{\text{Ir}}(\text{M2}) = w_6 f_{\text{Ir}}(D \in D_6) + w_{11} f_{\text{Ir}}(D \in D_{11}) + w_{15} f_{\text{Ir}}(D \in D_{15}), \quad (19.6.54)$$

$$f_{\text{Ir}}(\text{M3}) = w_6 f_{\text{Ir}}(G \in D_6) + w_{11} f_{\text{Ir}}(G \in D_{11}) + w_{15} f_{\text{Ir}}(G \in D_{15}), \quad (19.6.55)$$

Für diese gilt unter der Annahme der Idealzusammensetzung IrZn_3

$$\sum_i f_{\text{Ir}}(i) = 2. \quad (19.6.56)$$

Mit den eingesetzten Besetzungsfaktoren der ausgeordneten Modelle erhält man schließlich

$$\begin{pmatrix} f_{\text{Ir}}(\text{M1}) \\ f_{\text{Ir}}(\text{M2}) \\ f_{\text{Ir}}(\text{M3}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_6 \\ w_{11} \\ w_{15} \end{pmatrix} \quad (19.6.57)$$

als matrixalgebraische Formulierung des linearen Gleichungssystems.

Für vorgegebene Besetzungsfaktoren $f_{\text{Ir}}(i)$ sind die Anteile w_i der jeweiligen Strukturmodelle nach Gl. (19.6.57) eindeutig bestimmt. Auf Grundlage der verfeinerten Besetzungsfaktoren der Einkristallstrukturanalyse von Kristall *whir2m*,

$$f_{\text{Ir}}(\text{M1}) \approx 0,80, \quad f_{\text{Ir}}(\text{M2}) \approx 0,93, \quad f_{\text{Ir}}(\text{M3}) \approx 0,27, \quad (19.6.58)$$

erhält man so die Werte

$$w_6 \approx 0,20, \quad w_{11} \approx 0,07, \quad w_{15} \approx 0,73 \quad (19.6.59)$$

als Gewichtungsfaktoren, so daß man für die gemittelte Struktur des IrZn_3 , d.h. die Dekoration des sekundären Netzes darin,

$$\langle D(\text{IrZn}_3) \rangle = 0,20 D_6 + 0,07 D_{11} + 0,73 D_{15}, \quad (19.6.60)$$

schreiben kann. Wegen Gl. (19.6.52) und der Art der Koeffizientenmatrix in Gl. (19.6.57) erhält man die Faktoren schließlich auch als z.B. $w_6 = 1 - f_{\text{Ir}}(\text{M1})$ und durch zyklische Vertauschung analog dazu die weiteren.

Schlußfolgerung Die experimentell gefundene mittlere Elementverteilung lässt sich für IrZn_3 mit einer der Formel entsprechenden idealen Zusammensetzung durch die Überlagerung unterschiedlich großer Anteile dreier geordneter Strukturmodelle dieser Zusammensetzung modellieren. Darunter befindet sich ein Modell (D_{11}), dessen sekundäres Netz eine Dekoration aufweist, die mit der höheren Symmetrie der Raumgruppe $P6_2$ verträglich ist. Bemerkenswerterweise trägt aber genau dieses Modell bei der Idealzusammensetzung nur 7% zur vorliegenden Elementverteilung bei. Damit brechen die zweifachen Verteilungen der Punktdefekte, d.h. die der formalen Defektstellen innerhalb des primären, wie diejenige der Zn-Atome innerhalb des sekundären Netzes, *gleichermaßen deutlich* die höhere Symmetrie der Raumgruppe $P6_2$.

19.6.7 Lokal ununterscheidbare Transformationen des primären Netzes

Einleitung Im internen, frei wählbaren Bezugssystem des primären Netzes der Ebenengruppe $p2$ und mit hexagonaler Metrik entspricht die in Abb. 204 dargestellte Rotation einer pentagonalen Masche um $\pm \pi/5$ (36°) mit anschließender Relaxation benachbarter Lagen, sofern sie synchron für alle translatorisch gleichwertigen pentagonalen Maschen des Netzes erfolgt, einer Rotation des

gesamten Netzes um $\pm \pi$ (180°). Bezüglich eines externen, nicht frei wählbaren, sondern durch die Dekoration der sekundären Netze fixierten Referenzsystems entspricht dieselbe synchrone Drehung innerhalb eines primären Netzes allerdings der relativen Verschiebung (Translation) um einen irregulären Bruchteil des hexagonalen a -Gitterparameters, z.B. $+\frac{1}{7}\frac{3}{7}0$ in Abb. 204. Als irregulär sollen in diesem Zusammenhang solche Verschiebungsvektoren verstanden werden, die zu einer nichtäquivalenten Koordinatenbeschreibung führen. Regulär wären im gleichen Sinne Verschiebungen um $\pm\frac{2}{3}\frac{1}{3}0$. Die geschilderte Verschiebung von $+\frac{1}{7}\frac{3}{7}0$ entspricht einer Stapelvariante der ursprünglichen Struktur und, sofern das Symmetriergerüst der 3_2 -Schraubenachsen durch symmetrisch äquivalente Verschiebungen in benachbarten Schichten erhalten bleibt, einer veränderten, unterscheidbaren Defektstruktur.

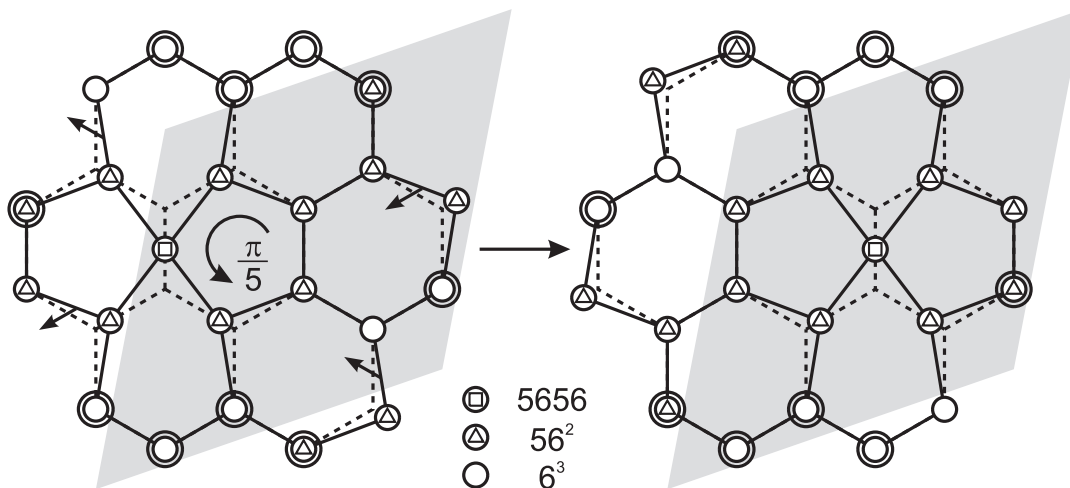


Abb. 204: Repräsentativer Ausschnitt aus dem primären Netz und dessen Umwandlung in ein lokal ununterscheidbares Netz durch die Rotation einer pentagonalen Masche um $+\pi/5$ und Relaxation benachbarter Lagen. Hervorgehoben sind die Kanten eines regulären Honigwabennetzes (gestrichelte Linien), eine der möglichen Elementarmaschen (grau unterlegt), Punkte gleicher Vertexkonfiguration und daneben diejenigen, die unter der geschilderten Transformation invariant sind (doppelt umrandete Kreise).

Plausibilität der Transformation Die Äquivalenz lokaler Rotation/Relaxation und globaler Translation ist insoweit interessant, als die Verschiebung einer Schicht als Ganzes gegen eine andere als relativ unwahrscheinlich gelten kann, da eine kollektive Bewegung vieler Atome die Überwindung einer vergleichsweise hohen kinetischen Aktivierungsbarriere erforderte. Demgegenüber steht eine thermodynamische Energiedifferenz zwischen der ursprünglichen und einer gegeneinander verschobenen Schichtabfolge, die aufgrund kaum veränderter lokaler Koordinationsumgebungen nur sehr gering ausfiele.

Dagegen kann derselbe Endzustand durch *lokale* Rotationen/Relaxationen erreicht werden, die vorteilhafterweise

- (i) räumlich und zeitlich getrennt voneinander ablaufen können, deren Realisierung zudem
- (ii) nur geringe Auslenkungen für jedes einzelne Atom erfordert, wobei
- (iii) beinahe ein Drittel der Atome in ihrer Lage unverändert bleiben.

Im einzelnen *rotieren* fünf Atomlagen ($5/13 \approx 0,38$) um maximal $\frac{\pi}{5} \frac{\sqrt{3}}{2} d_{Zn-Zn} \approx 0,54 d_{Zn-Zn}$, vier Atomlagen ($4/13 \approx 0,31$) *relaxieren* um maximal $0,21 d_{Zn-Zn}$ (vgl. Gl. (19.6.34)) und weitere vier Atomlagen bleiben *invariant*. Die invarianten Atome sind in der Kristallstruktur zu einer Kette angeordnet, die peripher zu den rotierenden Lagen verläuft und dabei die relaxierenden Lagen gegeneinander abschirmt (Abb. 204). Die geschilderte lokale Umgruppierung der Atome wäre schließlich auch entropisch begünstigt, indem bei statistisch variierender Verteilung die Konfigurationsentropie des Ensembles erhöht wird.

Lokale Ununterscheidbarkeit quasiperiodischer Muster Dem Begriff der *lokalen Ununterscheidbarkeit* (engl. *local indistinguishability*) liegt ein verallgemeinertes Konzept zur Invarianz quasiperiodischer Muster, zumeist ebener Parkettierungen (engl. *Tilings*), unter den Transformationen einer Symmetriegruppe zugrunde. Kristallographische Tilings sind bezüglich einer Drehung um 360° (Identitätsoperation) global wie lokal identisch *und* ununterscheidbar, die Begriffe *scheinen* synonym verwendbar. Quasikristalline Tilings sind nach Anwendung derselben Operation, ausnehmlich spezieller Fälle in denen die Drehung um den singulären Inflationspunkt eines Tilings erfolgt, nicht mehr identisch, aber lokal unverändert weiterhin ununterscheidbar. Dies ist dadurch begründet, daß für ein quasiperiodisches Muster, trotz des Fehlens strenger Translationsperiodizität, ein für das jeweilige Tiling definierter, konstanter kritischer Radius existiert, nach welchem sich ein willkürlich ausgewähltes Strukturmotiv exakt wiederholt.

Quasikristalle und Phasonen Der beschriebene Prozeß stellt einen denkbaren Transformationsmechanismus zwischen unterschiedlichen Ordnungs- und Stapelvarianten, schichtartig fehlgeordneten Strukturen evtl. mit beobachtbaren diffusen Beugungserscheinungen oder den in Abschnitt 19.6.8 ausführlicher diskutierten Defektstrukturen des IrZn_3 dar. Der Mechanismus der Erzeugung eines lokal ununterscheidbaren Netzes durch kleine Änderungen lokaler Strukturfragmente besitzt darüber hinaus einige Ähnlichkeit zur *phasonischen* Fehlordnung der Quasikristalle (Abb. 205). Es handelt sich hierbei um einen einzigartigen physikalischen Zustand *quasikristalliner* Materie, der sich durch zusätzliche elastische Freiheitsgrade gegenüber herkömmlichen Kristallen auszeichnet und zu dessen theoretischer Modellierung den Zustand repräsentierende Quasiteilchen, als *Phasonen* bezeichnet, eingeführt wurden. Diese sind in Analogie zu den Quasiteilchen der Gitterschwingungen in Kristallen, den *Phononen*, zu verstehen. In der gebräuchlichen mehrdimensionalen Beschreibung von Quasikristallstrukturen sind phononische (phasonische) Beiträge zur Gesamtenergie jeweils auf den realen (orthogonalen) euklidischen Unterraum E_{\parallel} (E_{\perp}) konzentriert. Beide Verzerrungsmoden können in einem Quasikristall miteinander in Wechselwirkung treten, deren Stärke durch eine Kopplungskonstante beschrieben wird. Insbesondere können gleichförmige phasonische Verzerrungen (engl. *uniform phason strain*) die Ursache für diffraktometrisch zu beobachtende Reflexlagenverschiebungen *ohne* gleichzeitige Reflexprofilverbreiterungen sein (vgl. Abschnitt 21.2 und Abb. 237).

Schlußfolgerungen Der beschriebene „phasonische“ Transformationsmechanismus gestattet unter speziellen Randbedingungen die gegenseitige Umwandlung der Defektstrukturen der primären Netze des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und des IrZn_3 ineinander. Darüber hinaus sind weitere geordnete Defektstrukturen möglich; eine Vielzahl unterschiedlicher Ordnungs- und Stapelvarianten ist denkbar, unter

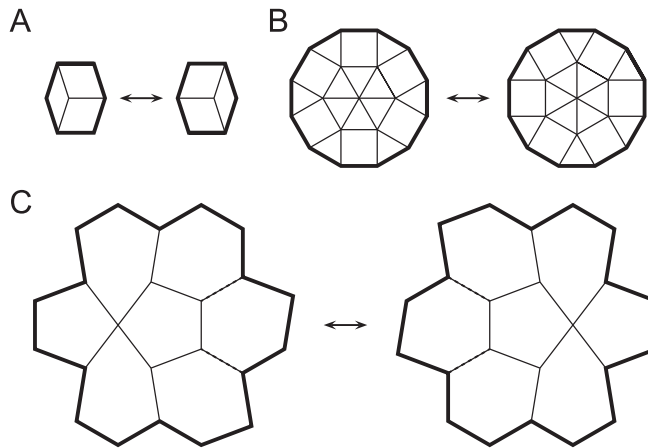


Abb. 205: Auswirkungen phasonischer Verzerrung auf lokale Struktur motive in deka- und dodekagonalen quasiperiodischen Tilings im Vergleich zur Erzeugung lokal ununterscheidbarer primärer Netze im IrZn_3 . Hierbei zeigt A eine Gruppierung aus zwei dicken und einer dünnen Kachel einer rhombischen *Penrose*-Parkettierung,^[664, 665] B eine solche aus zwölf gleichseitigen Dreiecken und sechs Quadraten des dodekagonalen *Stämpfli*-Tilings^[666] und C einen Teil des primären Netzes in IrZn_3 (vgl. Abb. 204). Den Ausschnitten der quasiperiodischen Parkettierungen ist gemein, daß sich die Orientierung der Gruppierung aus polygonalen Kacheln lokal verändern kann (dünne Linien) ohne daß sich die jeweilige Umrißlinie hierbei verändert (dicke Linien). Dies gewährleistet die Integrität der gesamten Parkettierung und bewirkt, daß derartige Transformationen (*phason flips*) unabhängig voneinander an verschiedenen Stellen eines Tilings stattfinden können. Die lokale Orientierung der pentagonalen Masche des primären Netzes im IrZn_3 ändert sich ebenfalls, allerdings mit der Einschränkung, daß die Umrißlinie des Motivs sich, wenn auch in geringem Ausmaß, ebenfalls ändert.

anderem auch solche, die wesentlich durch Fehlordnung charakterisiert sind. Eine Modellierung mittels statistischer Methoden erschiene reizvoll, insbesondere im Hinblick auf die Beschreibung diffuser Fehlordnung, übersteigt aber bei weitem die Möglichkeiten der vorliegenden Arbeit. Stattdessen soll eine Klassifikation der geordneten Defektstrukturen erfolgen, was überschaubar ist, und nicht minder interessante kristallchemische Zusammenhänge aufzeigt.

19.6.8 Mögliche Defektstrukturen bei unterschiedlicher Stapelung primärer Netze

Einleitung Die an den Kristallstrukturen von $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 vorgenommene gruppentheoretische Analyse hat bereits einige Unterschiede und Gemeinsamkeiten beider Strukturen aufzeigen können. Danach handelt es sich um eindeutig voneinander unterscheidbare Strukturen, die jeweils einen eigenen Strukturtyp rechtfertigen, denen aber doch ein gemeinsames Aufbauprinzip zugrundeliegt. Diesem Prinzip folgend wechseln sich in beiden Fällen Schichten von hexagonal dicht gepackten Atomen, die jeweils den gesamten Edelmetallanteil der Phasen umfassen, mit den ausschließlich aus Zn-Atomen bestehenden Defektnetzen ab. Insofern man die Dekoration der dicht gepackten Schichten durch Edelmetallatome unberücksichtigt lässt, beruhen die Unterschiede zwischen $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 allein auf der relativen Anordnung der Defektnetze zueinander, es handelt sich folglich um Stapelvarianten, bemerkenswerterweise bei unveränderter Metrik. Es stellt sich nun die Frage, ob mit den Strukturen von $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 bereits sämtliche Möglichkeiten der Schichtanordnung erschöpft sind?

Konstruktion der Defektstrukturen Zur Beantwortung der Frage betrachtet man den hypothetischen defektfreien Zustand eines primären Netzes, allerdings schon in der Metrik der Über-

struktur. Dann umfasst die asymmetrische Einheit desselben 14 Atomlagen. Diese sollen in der folgenden Diskussion, entsprechend der in Abb. 182 getroffenen Zuordnung, durch lateinische Kleinbuchstaben gekennzeichnet werden. Die aus der gedachten „Verschmelzung“ zweier direkt benachbarter Lagen hervorgegangene Defektstelle wird diesem Bild entsprechend durch die Buchstaben der beteiligten Lagen repräsentiert: „ei“ bezeichnet also die Defektstelle, welche sich auf halbem Abstand zwischen den Atomlagen „e“ und „i“ befindet. Die Position jeder Lage wird durch einen Koordinatenvektor

$$\mathbf{x}_i = \left(\frac{Z_x(i)}{21}, \frac{Z_y(i)}{21}, \frac{1}{6} \right)^T = \begin{pmatrix} Z_x \\ Z_y \end{pmatrix}_i \quad (19.6.61)$$

beschrieben. Der zuletzt aufgeführte Term stellt diesen Koordinatenvektor in einer vereinfachten Form dar, welche sich auf die für alle weiteren Diskussionen wesentlichen Größen beschränkt (vgl. Tab. 114). Die Lagen „e“ und „i“ werden so durch die Vektoren

$$\mathbf{x}_e = \begin{pmatrix} 4 \\ 5 \end{pmatrix}_e \quad \mathbf{x}_i = \begin{pmatrix} 8 \\ 10 \end{pmatrix}_i \quad (19.6.62)$$

repräsentiert. Die (idealen) Koordinaten der Defektstelle berechnen sich allgemein zu

$$\mathbf{x}_{ij}^{\square} = \frac{\mathbf{x}_i + \mathbf{x}_j}{2} = \left(\frac{Z_x(i) + Z_x(j)}{2} / 21, \frac{Z_y(i) + Z_y(j)}{2} / 21, \frac{1}{6} \right)^T = \begin{pmatrix} Z_x \\ Z_y \end{pmatrix}_{ij} \quad (19.6.63)$$

Daraus folgt:

$$\mathbf{x}_{ei}^{\square} = \begin{pmatrix} 6 \\ 7,5 \end{pmatrix}_{ei} = 21 \begin{pmatrix} 0,2857 \\ 0,3571 \end{pmatrix}_{ei} \approx 21 \begin{pmatrix} 0,3002 \\ 0,3727 \end{pmatrix}_{Zn40} \quad (19.6.64)$$

Der Vergleich mit den experimentell bestimmten Koordinaten des Atoms Zn40 zeigt eine die Erwartung erfüllende, hinreichend gute Übereinstimmung, so daß eine Betrachtung idealisierter Strukturmodelle an dieser Stelle mit keinem großen Fehler behaftet ist.

Anzahl möglicher Defektstrukturen Die Reihenfolge ist hierbei unerheblich, da die Permutationen „ei“ und „ie“ dieselbe Defektposition innerhalb der Elementarzelle beschreiben. Dies berücksichtigend ergeben sich für 14 Atomlagen mit jeweils 3 benachbarten Lagen zunächst $\frac{14 \cdot 3}{2} = 21$ mögliche Defektpositionen (Tab. 133). Von diesen sind jeweils drei unter der Symmetrieeoperation einer 3_2 Schraubenachse äquivalent, die 21 möglichen Defektpositionen lassen sich also zu 7 Äquivalenzklassen I bis VII zusammenfassen. Da $3_2 \in 6_2$ gilt diese Überlegung gleichermaßen für Strukturen in der Raumgruppe $P3_2$ wie $P6_2$. Unter der Symmetrieeoperation der in $P6_2$ zusätzlich vorhandenen zweizähligen Drehachsen 2 werden jeweils die Positionen der Klassen I, II und III auf die der Klassen VII, VI und V und die in Klasse IV zusammengefassten Positionen auf sich selbst abgebildet. Ähnliches gilt für Strukturen in der Raumgruppe $P3_2$; die Positionen der Klassen I, II und III sind zwar nicht mehr zu denen der Klassen VII, VI und V symmetrieäquivalent, entsprechen aber äquivalenten Koordinatenbeschreibungen der Struktur in $P3_2$. Folglich sind vier wesentlich verschiedene Fälle zu betrachten, entsprechend den Klassen I bis IV. Zur Veranschaulichung seien die mit der dreizähligen Drehachse verbundenen Koordinatentransformationen für die in Klasse I zusammengefassten Defektpositionen angegeben:

$$\begin{pmatrix} 1,5 \\ 15 \end{pmatrix}_{bc} \xrightarrow{(\bar{y},x-y)} \begin{pmatrix} 6 \\ 7,5 \end{pmatrix}_{ei} \xrightarrow{(\bar{y},x-y)} \begin{pmatrix} 13,5 \\ 19,5 \end{pmatrix}_{ql} \xrightarrow{(\bar{y},x-y)} \begin{pmatrix} 1,5 \\ 15 \end{pmatrix}_{bc} \quad (19.6.65)$$

Tab. 133: Aufteilung der 21 möglichen Defektpositionen innerhalb der primären Netze von $\delta\text{-Co}_2\text{Zn}_{15}$ und IrZn_3 auf sieben Äquivalenzklassen I bis VII.

Klasse	I	II	III	IV	V	VI	VII
$(\bar{y}, x - y, z) \cong 3^+$	bc	ef	hi	kl	no	qr	tu
	ei	qu	hl	tc	ko	bf	nr
	ql	br	hc	ni	to	eu	kf
	$(\bar{x}, \bar{y}, z) \cong 2$						

Eine graphische Illustration der Defektklassen I bis IV gibt Abb. 206. Die Abbildungen konzentrieren sich auf die durch die Defekte gebildete Teilstruktur, deren relative Lage durch die schematisch dargestellte Elementarzelle und das darin einbeschriebene Dreiecksgitter des sekundären Netzes definiert ist.

Zuordnung der Defektteilstrukturen Durch Vergleich der Defektstellenkoordinaten in den Strukturen des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und des IrZn_3 lassen sich die dazugehörigen Defektmuster leicht identifizieren. Demnach gehört das Defektmuster der Defektklasse IV, das in der dargestellten Projektion ein Kagomé-Netz bildet, zur Struktur des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$. Wie anhand der Abb. 206 leicht einzusehen, handelt es sich um dasjenige Defektmuster, das sich durch die höchste Eigensymmetrie auszeichnet. Es ist dabei auch die einzige Defektteilstruktur, die mit der höheren Symmetrie der Raumgruppe $P6_2$ vereinbar ist. In ähnlicher Weise kann das Defektmuster der Defektklasse I der Struktur des IrZn_3 zugewiesen werden. Die durch die Defektklassen II und III repräsentierten Defektmuster sind nach derzeitigem Kenntnisstand dagegen in keiner Kristallstruktur realisiert.

Unterschiede der Defektmuster Als empirische Erklärung für die anscheinend bevorzugte Realisierung der Defektmuster I und IV mögen folgende Überlegungen dienen:

- (i) Wie bereits beschrieben unterscheidet sich das Defektmuster der Klasse IV hinsichtlich seiner höheren maximalen Eigensymmetrie grundsätzlich von denen der Klassen I bis III (*Symmetrieprinzip*). Es handelt sich außerdem um das Defektmuster, in dem es zu einem *vollkommenen Ausgleich* der Abstände der Defekte untereinander kommt (*Äquivalenzprinzip*), was sich in der Projektion entlang c in einer Defektanordnung vom Kagomé-Typ ausdrückt. Aus diesem Grund ergibt sich für die Wahrscheinlichkeiten einer Realisierung der Defektmuster die Reihenfolge

$$\text{IV} \ggg \text{I} \approx \text{II} \approx \text{III}, \quad (19.6.66)$$

unter der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit einer Realisierung proportional zur energetischen Vorteilhaftigkeit derselben ist (als günstigere Struktur erscheint jene, die höhersymmetrisch ist und in der die Defekte möglichst gleichmäßig voneinander entfernt angeordnet sind).

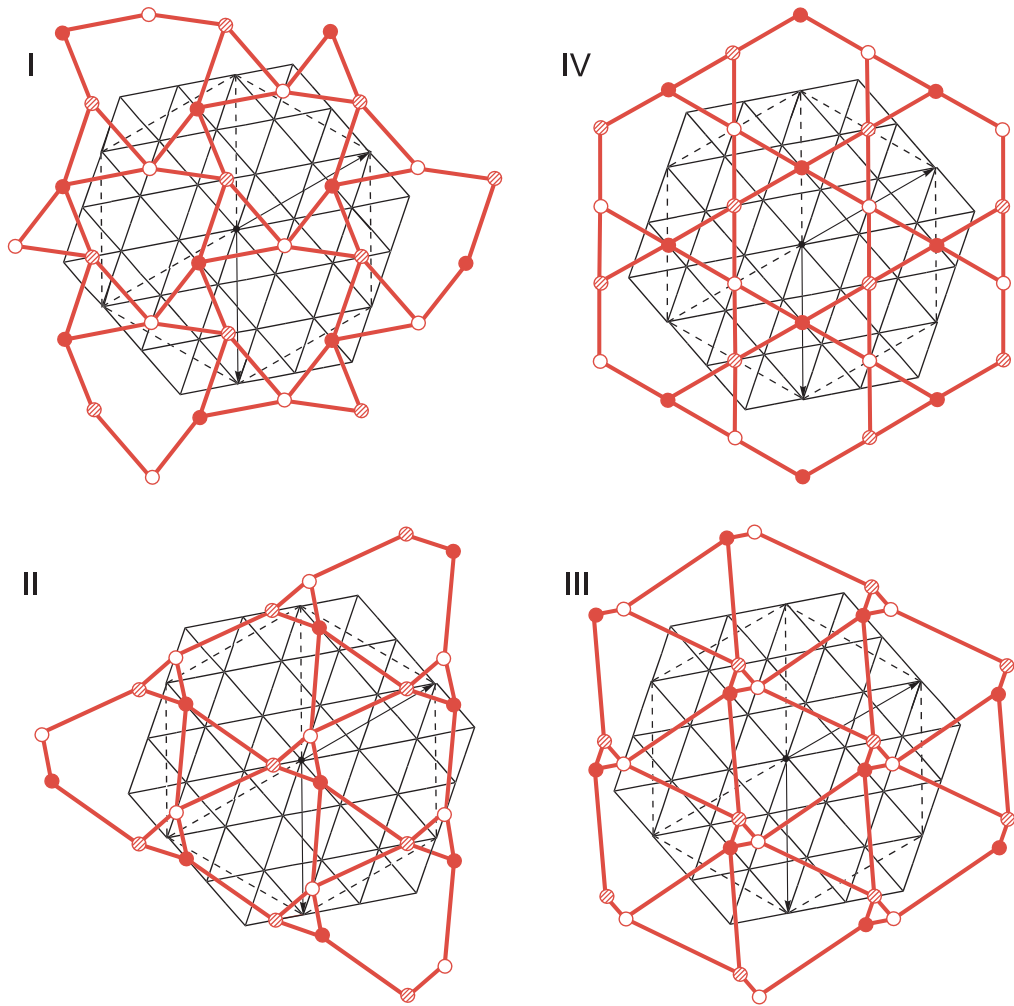


Abb. 206: Mögliche Defektstrukturen bei unterschiedlicher Stapelung primärer Netze. Abgebildet sind nur solche Stapelvarianten mit der minimalen Symmetrie der Raumgruppe $P3_2$ und nicht mehr als drei Defekten pro Elementarzelle. Man erhält vier wesentlich verschiedene Defektklassen I bis IV. Die jeweiligen Defektteilstrukturen sind rot hervorgehoben, wobei unterschiedliche Höhen in der z -Koordinate durch verschieden ausgefüllte Kreise symbolisiert werden: z.B. $z = 0$ (nichtgefüllte Kreise) $\rightarrow z = 1/3$ (schraffierte Kreise), $z = 2/3$ (gefüllte Kreise). Die Fälle I und IV geben die in den Kristallstrukturen von IrZn_3 und $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ vorliegende Defektteilstruktur wieder.

- (ii) Intuitiv erwartet man, daß sich auch die Defektmuster I bis III in ihrer Realisierungswahrscheinlichkeit voneinander unterscheiden sollten, vor allem wenn man eine *maximale Selbstvermeidung* der Defektstellen untereinander annimmt. Betrachtet man nur die relativen Abstände in den projizierten Defektmustern lässt sich unter Verwendung der bereits vorgestellten Triangulationsnummern T für die möglichen Abstände zwischen den Punkten

eines hexagonalen Gitters die Auflistung

$$\langle \sqrt{T_I} \rangle = \frac{(2 \times \sqrt{7} + 2 \times \sqrt{9}) + (2 \times \sqrt{13} + 2 \times \sqrt{31})}{8} \approx 3,70 \quad (19.6.67)$$

$$\langle \sqrt{T_{II}} \rangle = \frac{(2 \times \sqrt{3} + 2 \times \sqrt{13}) + (2 \times \sqrt{19} + 2 \times \sqrt{25})}{8} \approx 3,67 \quad (19.6.68)$$

$$\langle \sqrt{T_{III}} \rangle = \frac{(2 \times \sqrt{1} + 2 \times \sqrt{19}) + (2 \times \sqrt{21} + 2 \times \sqrt{27})}{8} \approx 3,78 \quad (19.6.69)$$

$$\langle \sqrt{T_{IV}} \rangle = \frac{(4 \times \sqrt{7}) + (4 \times \sqrt{21})}{8} \approx 3,61 \quad (19.6.70)$$

vornehmen. Die Reihenfolge der Defektmodelle mit maximaler Selbstvermeidung, bemessen an der Maximierung des mittleren Abstandes, den die Defektstellen untereinander einnehmen ist dann

$$III \ggg I > II \gg IV, \quad (19.6.71)$$

und damit im wesentlichen umgekehrt zur zuerst bestimmten Reihenfolge (Gl. (19.6.66)).

- (iii) Die scheinbar widersprüchlichen und unvereinbaren Ergebnisse von (i) und (ii) finden ihre Auflösung darin, daß zwar die mittleren Abstände maximiert werden können, dies bei den Defektmodellen II und III aber allein dadurch erreicht wird, daß ein extrem kurzer Kontakt zwischen Defektstellen gebildet werden muß. Berücksichtigt man dies, und damit beide Argumente (i) und (ii) zusammen, dann erhält man eine Aufteilung der Defektmodelle gemäß

$$IV \approx I \ggg II \gtrsim III, \quad (19.6.72)$$

und zwar in der Weise, wie sie experimentell bislang beobachtet wurden.

Schlußfolgerung Zusammenfassend besitzt also Modell IV ($\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$) die höhere maximale Eigensymmetrie bei kürzerem, aber dafür ausgeglichenerem mittleren Defektabstand, während Modell I (IrZn_3) durch eine geringere Eigensymmetrie und eine ungleichmäßigere Abstandsverteilung gekennzeichnet ist, bei allerdings längerem mittleren Defektabstand. Es handelt sich also in beiden realisierten Fällen um einen Kompromiß infolge miteinander konkurrierender Prinzipien, für den sich das Fazit noch prägnanter als

$$\begin{array}{lll} \text{höhere Symmetrie} & \wedge & \text{niedrigerer Grad der Selbstvermeidung} \Rightarrow \text{Co}_2\text{Zn}_{15} \\ \text{niedrigere Symmetrie} & \wedge & \text{höherer Grad der Selbstvermeidung} \Rightarrow \text{IrZn}_3 \end{array}$$

formulieren läßt.

Die abgebildeten Defektmuster implizieren verschiedenartige Atomanordnungen, was nicht nur mittels Abb. 206 visuell nachvollzogen werden kann, sondern ergänzend auch durch eine Analyse der Häufigkeitsverteilung interatomarer Abstände. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier ebenfalls nur die Abstandsverteilung der Defektstellen betrachtet. Die mit den Defektmodellen I bis IV korrespondierenden Abstandshäufigkeitsverteilungen sind als Histogramme in Abb. 207 gegenübergestellt.

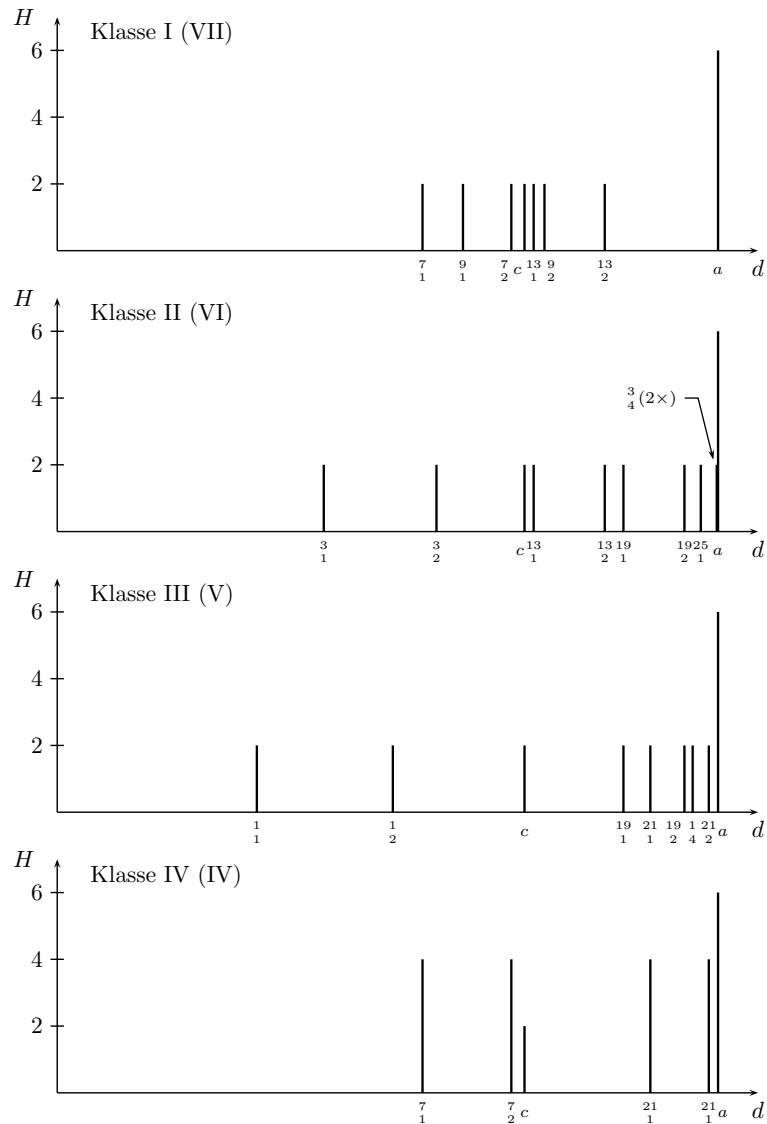


Abb. 207: Histogramme der Abstandshäufigkeitsverteilungen der Defektstellenanordnungen in den Defektmodellen I bis IV. Die dazugehörigen, für ideale Defektstrukturen mit untereinander identischen Gitterparametern berechneten Pulverdiffraktogramme zeigt Abb. 209.

Jedem Histogrammbalken ist darin ein Zahlenpaar $\begin{pmatrix} T \\ h \end{pmatrix}$ zugeordnet, aus welchem bei Kenntnis der Gitterparameter a und c der tatsächliche Abstand d zu

$$d_{(h)}^{(T)} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{T}}{2\sqrt{7}} a\right)^2 + \left(\frac{h}{3} c\right)^2} \quad (19.6.73)$$

berechnet werden kann. Für ein hexagonales Gitter mit einem idealen Achsenverhältnis von $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ vereinfacht sich Gl. (19.6.73) zu

$$d_{(h)}^{(T)i} = \sqrt{\frac{T}{28} + \frac{h^2}{18}} a. \quad (19.6.74)$$

Die Triangulationszahl T beschreibt den geometrischen Abstand zweier Defektstellen innerhalb der \mathbf{ab} -Ebene (siehe Abschnitt 19.4.2), mit $\frac{1}{\sqrt{7}}$ und $\frac{1}{2}$ als Normierungsfaktoren. Die Höhe h

repräsentiert den hierzu senkrechten Abstand in Vielfachen der Länge eines Drittels der c -Achse. In dieser Form lassen sich die innerhalb der Histogramme durch Zahlenpaare kodierte Abstände der Defektstellen zueinander für beliebige Gitterparameter in deren Einheiten umrechnen.

Nachdem auch diese Analyse die Verschiedenartigkeit der Defektstrukturen bestätigt, indem jede Defektstruktur ein typisches, von dem aller anderen unterscheidbares Histogramm aufweist, erstaunt der hohe Grad an Übereinstimmung in den simulierten Pulverdiffraktogrammen. Dies kann aber darauf zurückgeführt werden, daß trotz der globalen Unterschiede der Kristallstrukturen die lokalen Unterschiede in der Koordination der Atome deutlich geringer ausfallen. Die unterschiedlichen Defektstrukturen können daher als Polytype aufgefasst werden. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Reflexmuster kann man beinahe schon von „pseudo-homometrischen“ Kristallstrukturen sprechen. Zwei Kristallstrukturen werden dabei als *homometrisch* bezeichnet, wenn sie sich hinsichtlich ihrer Struktur, nicht aber im Intensitätsmuster ihres Beugungsbildes unterscheiden. Homometrische Strukturen stellen daher Gegenbeispiele zur Eindeutigkeit der Kristallstrukturanalyse dar.^[667] Nachdem *Pauling* und *Shappell* bei der 1930 erfolgten Strukturbestimmung des Minerals Bixbyit^[668] auf das Problem aufmerksam geworden waren, prägte *Patterson* den Begriff und gab durch eine Analyse zyklotomischer Punktmenge (siehe Abb. 208) weitere Beispiele für das Phänomen.^[669]

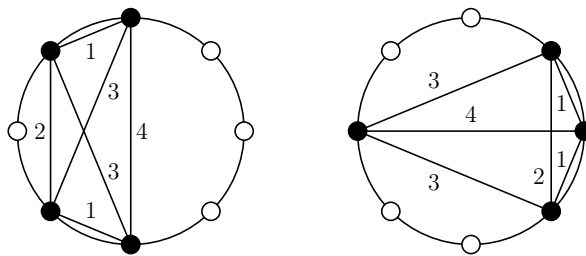


Abb. 208: Zyklotomische Punktmenge als Beispiel für homometrische Strukturen.^[669] Gezeigt sind zwei Kreisteilungen mit je acht Punkten, von denen jeweils die Hälfte schwarz ausgefüllt sind und zusammen mit ihren Verbindungslinien eine Struktur bilden, die topologisch der des vollständigen Graphen K_4 entspricht. Obwohl beide Strukturen offensichtlich verschieden sind und durch keine Kongruenzabbildung ineinander überführt werden können, besitzen sie ein identisches Abstandsspektrum $1^2 2^3 2^2 4$, wobei die Abstände der Kreisbogenlänge zwischen den verbundenen Punkten entsprechen. Der an dieser Stelle abgebildete Fall mit eindimensionaler, zyklischer Periodizität ist konzeptionell auf dreidimensionale Strukturen verallgemeinerbar, wengleich homometrische Strukturen in drei Dimensionen ungleich schwieriger zu finden sind.

Der Nachweis identischer Beugungsdiagramme für theoretisch abgeleitete homometrische Strukturen kann über optische Beugungsexperimente erfolgen. Der strukturelle Unterschied macht sich auch im optischen Fall nur in den Phasen $\alpha(hkl)$ der Strukturformeln $F(hkl)$ bemerkbar, nicht aber in den experimentell zugänglichen Intensitäten, die den quadrierten Strukturformelamplituden proportional sind, $I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$.^[670] Allgemein können zwei Kristallstrukturen nur dann Anlaß zu identischen Beugungsdiagrammen geben, wenn sie in allen ihren interatomaren Abstandsvektoren übereinstimmen, was außer für den nicht-trivialen, *homometrischen* Fall auch auf *kongruente* bzw. *enantiomorphe* Strukturen zutrifft.^[671–673] Die Kartierung der interatomaren Abstandsvektoren ist, basierend auf den experimentell zugänglichen Intensitäten, gleichbedeutend zur *Pattersonsynthese* und kann für nicht-homometrische Kristallstrukturen zur Strukturlösung herangezogen werden.^[234, 667] Die Konstruktion homometrischer Strukturen in Form abstrakter Punktmenge gibt *Zobetz* für die Ebenengruppen^[672] für Punktkonfigurationen in kubischen Raumgruppen^[671], sowie für Polytype dichtester Kugelpackungen und solche des allgemeinen Typs

MX_2 .^[673] Es sind insbesondere polytype Verbindungen, für die homometrische Strukturen zu erwarten sind, und die Analyse zyklotomischer Punktmengen kann zu ihrem Auffinden dienlich sein.^[674] Im allgemeinen Fall ist das Problem aber ungelöst.^[675]

Auch wenn die möglichen Defektstrukturen des IrZn_3 keine homometrischen Strukturen im Sinne der Definition darstellen, weisen die Konstruktionsmethoden über zyklotome Punktmengen,^[669] oder komplementäre Punktmengen in kommensurablen Mehrfachgittern^[671, 672] durchaus gemeinsame Merkmale zu den gegebenen Strukturbeschreibungen des IrZn_3 auf, z.B. konzeptionell zur modulararithmetischen Koordinatenberechnung (Abschnitt 19.4.4) sowie zur Gitter-Untergitter Beziehung (Abschnitt 19.4.2). Schließlich gibt die durch die Ähnlichkeit der Pulverdiagramme offenbarte strukturelle Ähnlichkeit bezüglich lokaler Struktur motive eine energetische Begründung für das leichte Auftreten von Partialversetzungen in Form von Antiphasen- bzw. Dreiecksdomänenstrukturen: die relative Verschiebung einer einzelnen Atomlage oder eines aus primären und sekundären Netzen zusammengesetzten Schichtpaketes erfordert aus thermodynamischer Sicht keine großen Energiebeträge, da die Gitterenergien der gedachten Ausgangs- und Endstrukturen beinahe gleich groß sind.

Anders als im Falle der Quarzstruktur (Abb. 210) lassen sich die Defektmuster vom Typ I und IV jedoch nicht auf einfache Weise ineinander umwandeln;¹¹⁹ hierzu müssten die Zentren der hexagonalen Maschen koinzidieren. Bezüglich der primären Netze wäre eine dazu nötige Verschiebung um einen Vektor $\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$ prinzipiell möglich (vgl. Abschnitt 19.4.1), bezüglich der sekundären Netze jedoch nicht (anschaulicher formuliert heißt das, daß die Stelle $\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$ im Falle des IrZn_3 mit keiner Atomlage des sekundären Netzes zusammenfällt, so wie dies für die Ursprungslage im Falle des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ der Fall ist).

Nach Abschluß der abstrakten Analyse der möglichen Defektstrukturen zeigt Abb. 209 die vollständige Atomanordnung der idealen Defektmodelle. Die darin gezeigten Projektionen verdeutlichen noch einmal die strukturellen Unterschiede zwischen den Modellen, gewinnen aber zusätzliche Bedeutung im Hinblick auf die Analyse lokaler Struktur motive in der inkommensurabel modulierten Strukturbeschreibung des IrZn_3 (siehe Abschnitt 21).

¹¹⁹Im Falle des Quarz, in dem die Knotenpunkte die Zentren von SiO_4 -Tetraedern beschreiben, ist dies durch eine displazive Phasenumwandlung möglich.

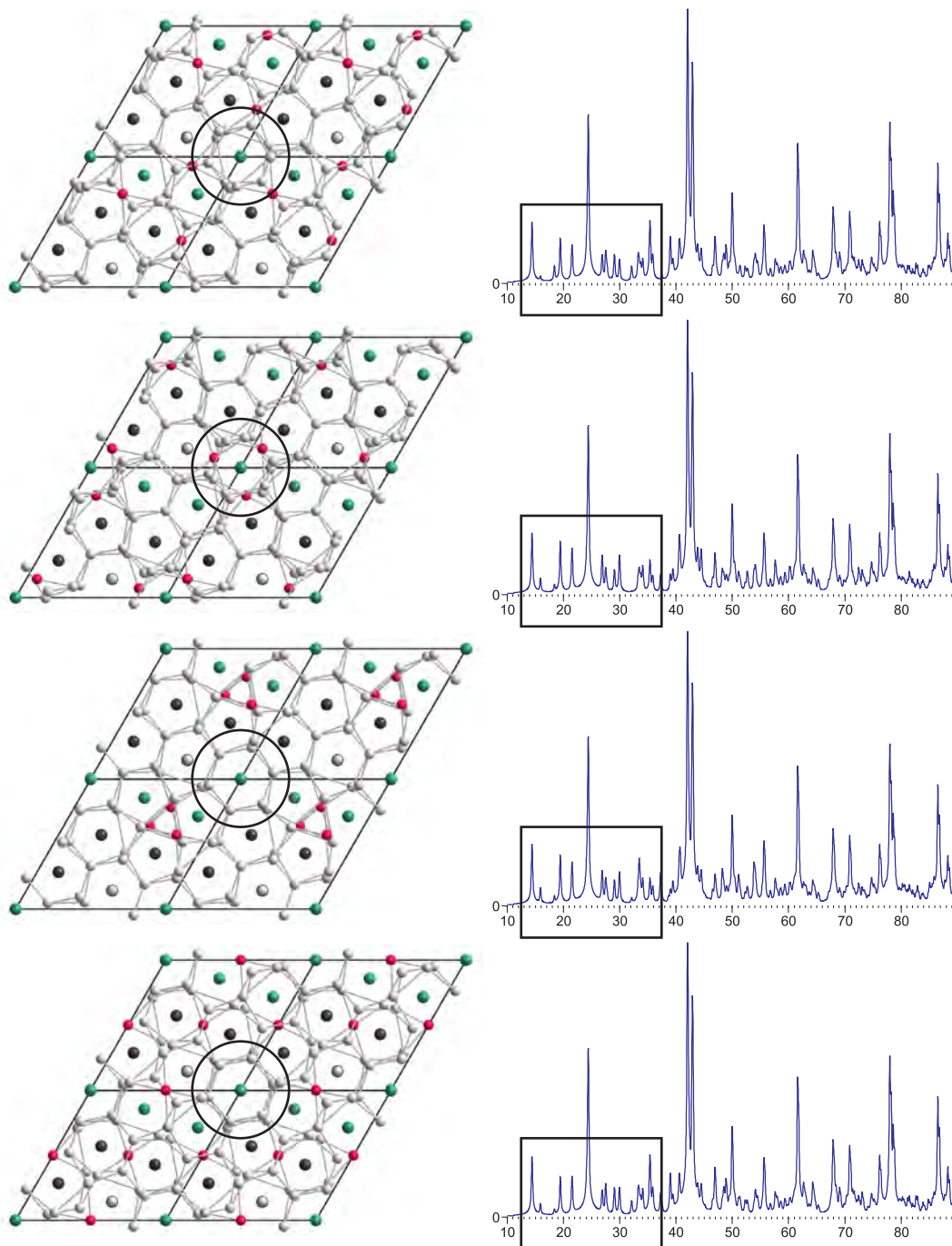


Abb. 209: Projektionen der durch die Defektklassen I bis IV abstrakt beschriebenen Kristallstrukturen längs c und dazugehörige Pulverbeugungsdiagramme. Abgebildet sind die idealen Defektmodelle. Die Positionen der formalen Defektstelle Zn40 innerhalb der primären Netze sind rot, mischbesetzte Ir/Zn-Lagen innerhalb der sekundären Netze grün hervorgehoben. Ein ursprungsnaher Bereich der Kristallstrukturen ist eingekreist, um sich von der Verschiedenartigkeit der Atomanordnungen überzeugen zu können und die Analyse lokaler Struktur motive in gleichorientierten Projektionen der inkomensurabel modulierten Struktur zu befördern. Neben den Strukturen der Defektmodelle sind die dazugehörigen Simulationen der Pulverdiffraktogramme, zum besseren Vergleich der Details in einer Auftragung \sqrt{I} vs. 2θ , abgebildet. Insbesondere der Bereich niedriger Beugungswinkel, $12^\circ < 2\theta < 38^\circ$, zeigt die Unterschiede in der Intensitätsmodulation der Profilkurve.

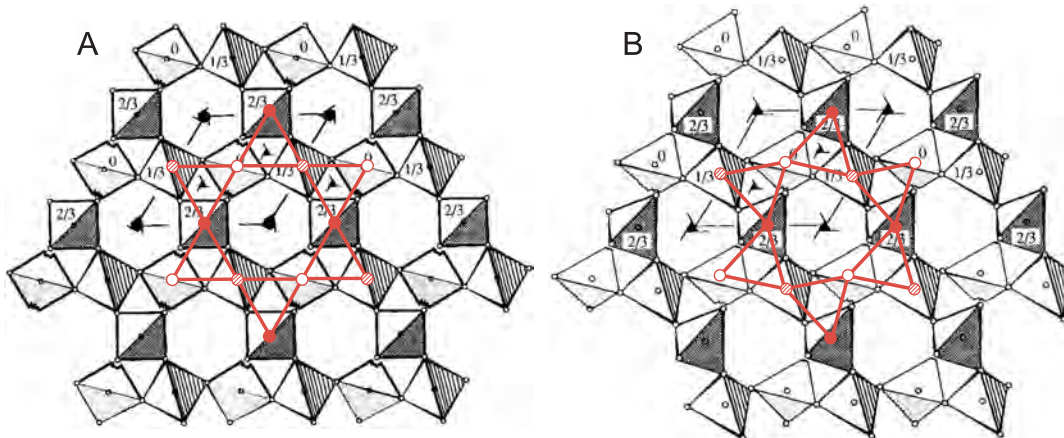


Abb. 210: Kristallstrukturen der Hoch- und Tieftemperaturmodifikation von SiO_2 (Quarz). A Parallelprojektion der Hochtemperaturmodifikation von SiO_2 (β -Quarz, $P 6_2 22/P 6_4 22$) längs c . B Parallelprojektion einer der zwei möglichen Orientierungen der Tieftemperaturmodifikation von SiO_2 (α -Quarz, $P 3_2 21/P 3_1 21$) längs c . Bei dem Phasenübergang handelt es sich um eine displazive Umwandlung unter gegenseitiger Verkippung der eckenverknüpften SiO_4 -Tetraeder um einen Winkel θ mit $\langle 100 \rangle$ als Drehachsen. Für β -Quarz ist $\theta = 0$ während für α -Quarz je nach Orientierung $\theta \approx \pm 16,3^\circ$ gilt. Die unterschiedlichen Orientierungen des α -Quarzes sind durch eine Drehung um 180° ineinander überführbar. Die zweizählige Achse ist das Zwillingselement für die aus der Phasenumwandlung häufig hervorgehenden Transformationszwillinge (Dauphinéer Gesetz) und repräsentiert das Symmetrielement, welches bei der mit dem Phasenübergang einhergehenden Symmetrierniedrigung „verloren gegangen“ ist. Die Zahlen bezeichnen die z -Koordinaten der im Zentrum der Tetraeder befindlichen Si-Atome, deren Teilstruktur teilweise hervorgehoben ist, um den Vergleich mit Abb. 206 zu erleichtern. (in angepasster Darstellung entnommen aus [676]). Überlagert sind Defektmuster vom Typ I und IV (vgl. Abb. 206).

Schlußfolgerungen Die Anzahl möglicher Stapelvarianten primärer Netze und damit unterschiedlicher Defektteilstrukturen beschränkt sich unter den gewählten Randbedingungen (Minimale Symmetrie: $P 3_2$, Maximale Defektanzahl/Elementarzelle: 3) auf vier mögliche Fälle. Mit geometrisch begründeten und dem Prinzip der maximalen Selbstvermeidung folgenden Argumenten konnte eine Rechtfertigung für die beobachteten Defektteilstrukturen I (IrZn_3) und IV ($\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$) gegeben werden. Die Beziehung zwischen den Defekt-Teilstrukturen I und IV entspricht formal der zwischen den *Silicium*-Teilstrukturen der Hoch- und Tieftemperaturmodifikation des Quarzes, die Kristallstrukturen des IrZn_3 und $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ als Ganzes folgen dieser Beziehung – bemerkenswerterweise – jedoch nicht.

19.7 Kristallchemische Einordnung des IrZn_3

Geometrische Diskussion Worin besteht nun die kristallchemische Triebkraft für eine relativ umfangreiche Symmetrierniedrigung? Es erscheint zweckmäßig die Schritte die zur Ausbildung der Überstrukturelementarzelle und zum δ - $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ -Typ führen und den darauffolgenden Übergang zum IrZn_3 -Typ getrennt zu betrachten. Die folgende Diskussion kann dabei nur den Zweck einer *nachträglichen*, kristallchemisch plausiblen Erklärung für die Realisation einer bestimmten Struktur darstellen, verfolgt aber keinen darüberhinausgehenden Anspruch.

Obwohl die Stabilität und Bildung messingartiger Phasen im wesentlichen auf den dominierenden Einfluß der Valenzelektronenkonzentration zurückgeführt werden, scheint es im Hinblick auf die

Ausbildung der komplexen 21-fachen Überstruktur angemessen, auch geometrische Faktoren, die sich aus der Packung der Atome ergeben, zu diskutieren.

Eine optimale Packung harter Kugeln wird für AB₂ Strukturen des AlB₂-Typs für ein Radienverhältnis $r_A/r_B = \sqrt{3} \approx 1,732$ erreicht. Die Abstände sind dann

$$d_{AA}(\perp c) = 2r_A = a, \quad (19.7.1)$$

$$d_{BB}(\perp c) = 2r_B = \frac{a}{\sqrt{3}}, \quad (19.7.2)$$

$$d_{AA}(\parallel c) = d_{BB}(\parallel c) = c, \quad (19.7.3)$$

$$d_{AB_n} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}, \text{ sowie} \quad (19.7.4)$$

$$d_{AB_{nn}} = \sqrt{\frac{4a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}, \quad (19.7.5)$$

für das nächste (B_n) und übernächste Atom (B_{nn}). Das optimale c/a Verhältnis ist liegt dann bei $\sqrt{2/\sqrt{3}} \approx 1,075$ und die Packungsdichte beträgt $\rho = 78\%$ (= dichte Packung *ungleicher* Kugeln). Für die Stammverbindung AlB₂ findet man $r_A/r_B \approx 1,801$ und $c/a \approx 1,084$, also nahezu die Idealwerte.^[579] Für verschiedene binäre kolloidale Systeme, deren Partikel sich annähernd wie harte Kugeln verhalten, findet man AlB₂-artige Überstrukturen entsprechend für Mischungsverhältnisse A : B $\approx 1 : 2$ und Radienverhältnisse $r_A/r_B \approx 1,83, 1,85, \text{ oder } 1,92$.¹²⁰

Eine ω -Phase mit idealem c/a -Verhältnis von $c/a = \sqrt{3/8} \approx 0,612$ entspricht dagegen geometrisch der kubisch innenzentrierten Kugelpackung. Für Kugeln gleicher Größe, $r_A/r_B = 1$, beträgt daher die Packungsdichte nur $\rho = 68\%$. Die geometrischen Zusammenhänge zwischen hexagonalem Achsenverhältnis c/a , Atomradienverhältnis r_A/r_B und Topologie der Koordinationsumgebung von Strukturen des AlB₂- Typs (AB₂-Typs) verdeutlicht Abb. 211 (für die in Teilen hier vorgestellte Diskussion siehe [298]). Eine ausführliche Diskussion gibt auch *Pearson* (insbesondere zur Unterscheidung des AlB₂- vom ω -Typ),^[42, 550] auf Grundlage der von ihm entwickelten *near-neighbour*-Diagramme.^{[681], 121}

Im Falle binärer intermetallischer Phasen findet man eine deutlich höhere Flexibilität der Achsenverhältnisse $0,59 \leq c/a \leq 1,27$ und Radienquotienten $0,94 \leq r_A/r_B \leq 1,8$. Das Strukturfelddiagramm, welches beide Verhältnisse korreliert, separiert die beobachteten binären Phasen in drei Bereiche, mit einer augenscheinlichen Häufung im Umfeld der geometrischen Idealwerte (Abb. 211). Sowohl für δ -Co₂Zn₁₅, als auch IrZn₃ liegen die geometrischen Parameter (siehe die Beschreibung zu Abb. 211) fernab der Idealwerte und im Randbereich eines der empirisch definierten Strukturfelddbereiche. Um trotz dieser Abweichungen eine ausgeglichene Situation zwischen

¹²⁰Binäre kolloidale Systeme sind in neuester Zeit aus materialwissenschaftlicher Sicht von wachsendem Interesse, bilden sie doch einen vergleichsweise einfachen Zugang zu hierarchischer strukturierter Materie mit der Aussicht auf *Metamaterialien* als Werkstoffe mit interessanten und bisher nicht beobachteten Eigenschaften. Das viele dieser aus „harten Kugeln“ zusammengesetzten (meta-)binären Phasen (die zugrundeliegenden Nanopartikel sind nicht notwendigerweise elementar zusammengesetzt, sondern ihrerseits binär, ternär, ...) in solchen Strukturtypen kristallisieren, die als archetypische Repräsentanten in der Strukturchemie intermetallischer Phasen auftreten, so z. B. die wohlbekannten Typen des AlB₂, Cu₃Au, MgM₂ (M = Ni, Zn) oder des NaZn₁₃ ist eine interessante Tatsache für sich. Eine Übersicht geben [464, 465]*, sowie [466, 677–680].

¹²¹Eine Diskussion, die sich auf die systematische Variation der Gitterabmessungen und Bindungsabstände in ω -Phasen des Systems Zr–Nb bezieht, beschreibt [682].

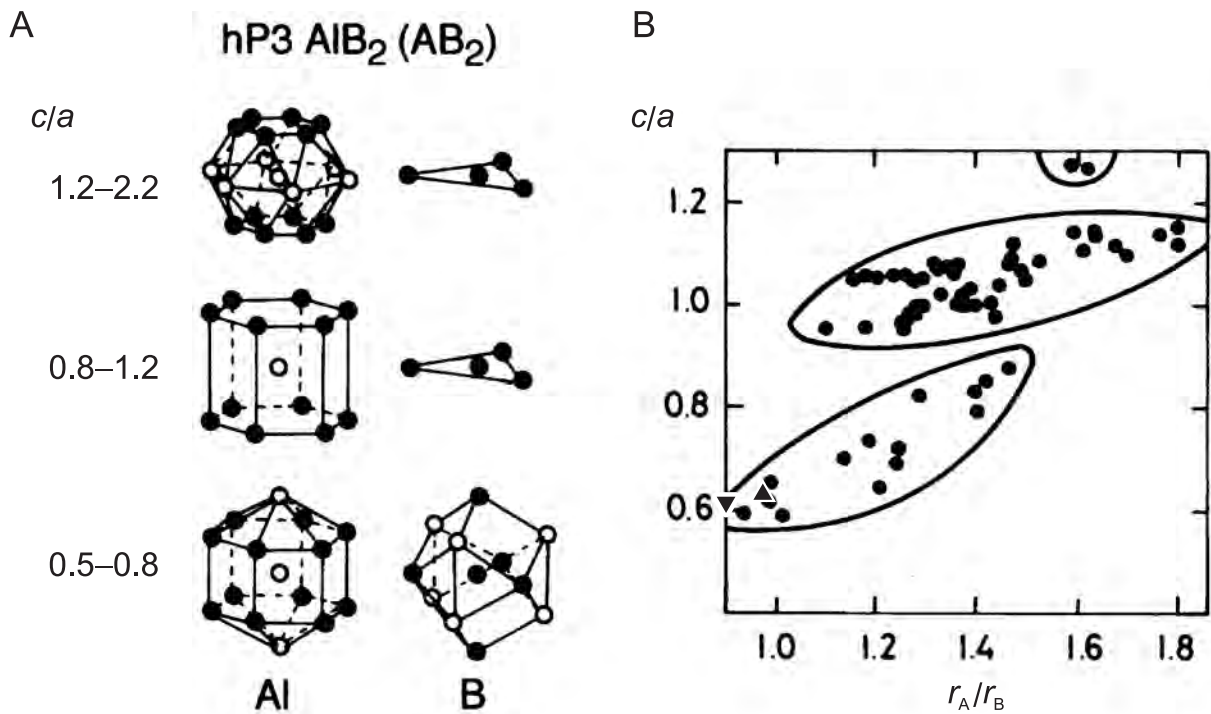


Abb. 211: Variation der Koordinationspolyeder des AlB₂-Strukturtyps als Funktion des c/a - und Atomradienverhältnisses (in angepasster Darstellung reproduziert nach [17], auf der Grundlage eines entsprechenden Diagramms in [298]). A) Variation der Koordinationspolyeder für die A- und B-Atomlagen des AlB₂-Strukturtyps in Abhängigkeit des c/a -Verhältnisses; B) Korrelation der Achsen- und Radienverhältnisse c/a vs. r_A/r_B einer Auswahl strukturell charakterisierter Phasen vom AlB₂-Typ. Symbole: ▲ für IrZn₃, ▼ für Co₂Zn₁₅ und ● für alle anderen Vertreter des AlB₂-Typs (Radienwerte nach Teatum (CN 12):^[42] $r_{\text{Co}} = 125,2$ pm, $r_{\text{Ir}} = 135,7$ pm, $r_{\text{Zn}} = 139,4$ pm; Radienverhältnisse: $r_{\text{Co}}/r_{\text{Zn}} = 0,898$, $r_{\text{Ir}}/r_{\text{Zn}} = 0,973$; Hexagonale Achsenverhältnisse, bezogen auf die ω -Basiszelle: $c/a(\text{Co}_2\text{Zn}_{15})_\omega = 0,605$, $c/a(\text{IrZn}_3)_\omega = 0,631$).

der Maximierung attraktiver und der Minimierung repulsiver Wechselwirkungen zu erreichen, existieren mehrere Möglichkeiten. (i) Bei festgehaltenen d_{BB} Kontakten sollten sich die d_{AA} Distanzen und damit der a Gitterparameter deutlich vergrößern. Bei gleichzeitig festgehaltenen d_{AB} Abständen muß sich c verkleinern und als Konsequenz nimmt das c/a -Verhältnis enorm ab ($c/a \ll 1$). (ii) Im umgekehrten Fall fixierter d_{AA} und d_{AB} Abstände sollten die B-Atome gezwungen sein, zu nahen Kontakten durch eine Wellung der primären Netze auszuweichen, unter Vergrößerung von c und zunehmenden c/a -Werten. Im Sinne einer möglichst engen und homogenen Abstandsverteilung scheint es wenig sinnvoll, daß die d_{AA} Abstände und die Wellung primärer Netze über eine bestimmte Grenze hinaus zunehmen können. Dann erscheint (iii) eine Defektbildung, bei der ein Anteil von $\frac{1}{14} \approx 7\%$ der Atome in den primären Netzen entfernt werden, als zusätzliche Möglichkeit zur Vermeidung einer ungünstigen Packung. Für die Strukturen von IrZn₃ und δ -Co₂Zn₁₅ scheinen (i) und (iii) die dominierenden Faktoren; die primären Netze sind nach (ii) zwar gewellt, für IrZn₃ beträgt die Abweichung von der Planarität für die primären Netze im Mittel aber nur 10 und maximal 26 pm.

Die mit dem Übergang $P6_2 \rightarrow P3_2$ verbundene Symmetriereduktion ist in zweierlei Hinsicht günstig. Zum einen existieren in der Raumgruppe $P3_2$ keine speziellen Lagen mehr, wodurch sich die Zahl *strukture geometrischer* Freiheitsgrade maximiert. Andererseits kann die Punktlagensymmetrie der Wyckoff Lage 6c nicht weiter erniedrigt werden. Innerhalb einer Schicht des sekundären Netzes ist die Dekoration mit Edelmetallatomen durch die notwendige Aufspaltung

in zwei symmetrieunabhängige Lagen $3a$ keinerlei Restriktionen durch Symmetrioperationen mehr unterworfen. Daher können vormals symmetrieabhängige Positionen durch Atome unterschiedlicher Sorte besetzt werden ($1 \times 6c(\text{Zn}) \Rightarrow 1 \times 3a(\text{Ir}) + 1 \times 3a(\text{Zn})$; z. B. M4 und Zn5); die Menge *strukturchemischer* Freiheitsgrade ist also größer. Aus kristallchemischer Sicht handelt es sich bei $P3_2$ um diejenige Raumgruppe, die sich durch höchstmögliche Symmetrie bei maximaler struktureometrischer und hoher strukturchemischer Flexibilität auszeichnet. *Maximale* strukturchemische Flexibilität könnte nur noch durch den Übergang zur trivialen Untergruppe $P1$ erzielt werden, unter Verminderung der Symmetrie von trigonal nach triklin.

19.7.1 Strukturfelddiagramme intermetallischer AB_3 -Phasen

Einleitung Nimmt man die Zusammensetzung IrZn_3 als Idealzusammensetzung der damit bezeichneten Phase an, erscheint es sinnvoll, nach den Strukturen gleichartig zusammengesetzter intermetallischer Phasen zu fragen, um eventuelle Gemeinsamkeiten, die sich unmittelbar aus den Eigenschaften der beteiligten Elemente ergeben, aufzudecken. Hierzu soll die Frage beantwortet werden, wie sich der zuvor beschriebene IrZn_3 -Strukturtyp mit der namensgebenden Phase als bisher einzigem dazuzählenden Repräsentanten, in die bestehenden Strukturfelddiagramme (siehe hierzu Abschnitt 1.2) der intermetallischen Phasen vom AB_3 -Typ einordnen läßt? Zu diesem Zweck wurde auf die Arbeiten von *Pettifor*^[45] und *Lee et al.*^[46] zurückgegriffen, die sich der Fragestellung in unterschiedlicher Weise annähern: empirisch phänomenologisch (*Pettifor*) bzw. auf Grundlage quantenmechanischer Prinzipien (*Lee*).

Phänomenologisches AB_3 -Strukturfelddiagramm Die Klassifizierung erfolgt hierbei auf der Grundlage der von *Pettifor* zuvor den Elementen zugeordneten *Mendelejew-Zahlen* \mathcal{M} der konstituierenden Elemente und ihrer Umwandlung in eine phänomenologische chemische Skala (*chemical scale*^[47]) χ .¹²² Für Ir und Zn ergeben sich die folgenden Werte für die *Mendelejew-Zahl* \mathcal{M} und die chemische Skala χ :^[45]

	\mathcal{M}	χ	
Ir	65	1,05	
Zn	76	1,44	(19.7.6)

Im auf diese Weise konstruierten Strukturfelddiagramm der AB_3 -Phasen ist dem Koordinatenpaar $(\chi(\text{Ir}); \chi(\text{Zn})) = (1,05; 1,44)$ das Strukturfeld von Phasen des Cu_3P -Strukturtyps ($P6_3cm$ (Nr. 185), $hP24$) zugeordnet. Es handelt sich hierbei um eine Struktur, die mit vier kristallographisch unabhängigen Cu- und einer P-Lage in der asymmetrischen Einheit, sowie 24 Atomen innerhalb der Elementarzelle bereits einen nennenswerten Grad an struktureller Komplexität besitzt.^[683] Die Kristallstruktur wird wesentlich von ikosaedrischen Koordinationsumgebungen bestimmt und gleicht in charakteristischen Merkmalen jener des Au_7In_3 , für das die strukturelle Verwandtschaft zum IrZn_3 in dieser Arbeit aufgeklärt werden konnte (siehe Abschnitt 19.7.2). Zu den zu Cu_3P -isotypen Phasen zählen die Phasen MMg_3 ($M = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$) und AuCd_3 ,

¹²²die in diesem Fall nichts mit den, durch dasselbe Formelzeichen ausgedrückten Werten für die Elektronegativität nach *Martynov* und *Batsanov* zu tun hat (vgl. Abschnitt 1.2 und Tab. 2 darin) oder etwa mit dem Stoffmengenanteil.

in denen Zn durch die isovalenten Elemente Mg und Cd ersetzt ist, die sich durch einen signifikant größeren Platzbedarf auszeichnen (r_{Zn}), so daß sich spekulieren läßt, ob in einer, durch ein Mißverhältnis der Atomradien bedingten, geometrischen Frustration die Ursache für die inkommensurabel modulierte Struktur des IrZn₃ zu suchen ist. Unterstützt wird diese Auffassung dadurch, daß der diadoche Ersatz von Zn durch Mg in der Kristallstruktur des IrZn₃ den *lock-in*-Zustand der inkommensurabel modulierten Phase stabilisiert.

AB₃-Strukturen der Übergangsmetalle und ihre relative Stabilität Im zweiten Beispiel erfolgt die Klassifizierung auf der Basis der Valenzelektronenkonzentration relativ zur Differenz der Orbitallenergie der *d*-Atomorbitale der beteiligten Übergangmetalle. Der Menge von 35 ausgesuchten, strukturell geordneten, nicht-magnetischen Phasen mit AB₃-Zusammensetzung entsprechen sechs verschiedene Strukturtypen, von denen AuCu₃, SnNi₃, TiAl₃, TiCu₃, TiNi₃ Varianten der kubisch (AuCu₃, TiAl₃, TiCu₃) bzw. hexagonal (SnNi₃, TiNi₃) dichtesten Kugelpackungen sind, während Cr₃Si die prototypische Phase für ikosaedrisch dicht gepackte Strukturen darstellt. Für Ir und Zn erhält man mit

	N_v	H_{ii}/eV	
Ir	9	-15,14	
Zn	12	-18,29	(19.7.7)

und gemäß

$$\langle N_v(\text{IrZn}_3) \rangle = \frac{N_v(\text{Ir}) + 3 N_v(\text{Zn})}{4} \quad (19.7.8)$$

$$\Delta H_{ii}(\text{IrZn}_3) = H_{ii}(\text{Ir}) - H_{ii}(\text{Zn}) \quad (19.7.9)$$

das Koordinatenpaar $(\langle N_v \rangle; \Delta H_{ii}) = (11,25; 3,15)$. Im Strukturfelddiagramm liegt dieser Wert außerhalb der Felder der anderen binären Übergangsmetallphasen, jedoch nahe bei dem energetisch erlaubten Stabilitätsbereich des AuCu₃-Typs, der eine dekorierte Variante der kubisch dichtesten Kugelpackung darstellt, und in dem z. B. IrMn₃, VZn₃ oder ZnPt₃ kristallisieren.

Schlußfolgerungen Während der phänomenologische Ansatz von *Pettifor* eine plausible kristallchemische Einordnung des IrZn₃ in ein Strukturfelddiagramm von AB₃-Strukturen ergibt, liefert der quantenchemische Ansatz von *Lee* keine zufriedenstellende Klassifizierung, z. B. als Phase, die zu den ikosaedrischen Strukturen zu zählen wäre.

19.7.2 Zur Strukturverwandtschaft IrZn₃ ⇔ Au₇In₃ ⇔ Cu₇In₃ ⇔ Ir₄Zn₂₂

Einleitung Der vorherige Abschnitt illustrierte die strukturelle Verwandtschaft des IrZn₃ zum Co₂Zn₁₅, die sich beide als 21-fache Überstrukturen zum AlB₂-Typ darstellen lassen, sich aber bemerkenswert deutlich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Andere weniger offensichtliche Gemeinsamkeiten und Unterschiede werden in späteren Abschnitten (z. B. 19.6.8) diskutiert.

An dieser Stelle soll auf eine nicht minder bedeutende Strukturverwandtschaft des IrZn₃ zum Au₇In₃ einerseits und zum Cu₇In₃ andererseits aufmerksam gemacht werden. Die Strukturen beider Phasen lassen sich ihrerseits in Beziehung zum γ -Messingtyp setzen, wodurch sich auf

subtile Weise auch eine Verwandtschaft des IrZn_3 zum $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, und über die rhomboedrische Verzerrung der γ -Messing Struktur naturgemäß auch zum $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$, ergibt. Den Ausgangspunkt der folgenden Beschreibungen bildeten zunächst die kristallographischen Daten des IrZn_3 . Die Suche nach Strukturen gleichen *Pearson* Symbols, $hP60$, in der gleichnamigen Datenbank^[225] lieferte 98 Einträge, darunter zwei zur Kristallstrukturbestimmung^[381] und transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung^[684] einer Phase der Zusammensetzung Au_7In_3 . Die Einbeziehung der Struktur des Cu_7In_3 in die nachfolgende Diskussion geht auf eine Anregung von *Lidin* zurück (S. Lidin, persönliche Mitteilung). Eine erste Gegenüberstellung ausgewählter kristallographischer Daten gibt Tab. 134.

Tab. 134: Vergleich einiger kristallographischer Parameter der Phasen IrZn_3 , $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$, Au_7In_3 und Cu_7In_3 .

	IrZn_3	$\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$	Au_7In_3	Cu_7In_3	
				metr. hex.	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P 3_2$ (145)	$P 6_2$ (171)	$P \bar{3}$ (147)	$P \bar{1}$ (2)	
<i>Pearson</i> Symbol	$hP 60$	$hP 60$	$hP 60$	$aP 40$	
a/pm	1116,45(3)	1129,2(2)	1221,5(1)	1139,1	673,3(2)
b/pm	1116,45(3)	1129,2(2)	1221,5(1)	1132,5	913,4(3)
c/pm	798,32(3)	775,0(1)	850,9(1)	3659,7	1007,4(3)
$\alpha/^\circ$	90	90	90	89,43	73,20(2)
$\beta/^\circ$	90	90	90	89,79	82,77(2)
$\gamma/^\circ$	120	120	120	119,31	89,76(2)
c/a	0,715	0,686	0,697	–	
$\chi_{\text{Minor.}}/\%$	25,0	12,1	30,0	30,0	
<i>Wyckoff</i> Sequenz	a^{20}	c^9ba	g^9d^2ba	$i^{19}ba$	
Multiplizität der Lagen	3	6,3,3	6,2,1,1	2,1,1	

Au_7In_3 Die graphische Darstellung der Kristallstruktur des Au_7In_3 , als Projektion des Elementarzellinhaltes auf die hexagonale Basisfläche, belegt unmittelbar die strukturelle Verwandtschaft zu den Strukturen des IrZn_3 und $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ (Abb. 212 A).

Darüberhinaus besteht ein gemeinsames Merkmal der drei bisher genannten Strukturen darin, daß die 60 in der Elementarzelle enthaltenen Atome (vgl. Tab. 134) durch die Projektion in ähnlicher Weise auf die 21 translatorisch unterscheidbaren Eckpunkte eines Dreiecksgitters abgebildet werden. Die offensichtlichen Unterschiede in den Absolutwerten der Gitterparameter läßt sich zunächst zwanglos dem erheblich größeren Platzbedarf der In-Atome zuschreiben, zumal das hexagonale Achsenverhältnis c/a des Au_7In_3 näher an dem des IrZn_3 liegt, als im Vergleich dazu das des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ zu diesem (vgl. Tab. 134). Schließlich ist auch der Anteil der Minoritätskomponente in den Phasen IrZn_3 und Au_7In_3 (Cu_7In_3) ähnlich groß, nämlich etwa 25 bis 30%. Im Falle des Cu_7In_3 sind die strukturellen Ähnlichkeiten beinahe vollständig durch die trikline Symmetrie verdeckt, jedoch ist das *Pearson* Symbol $hP 40$ in Einklang mit einer 20 Atome umfassenden Formel- bzw. Struktureinheit zu bringen ($hP 40 = 2 \times 20$ gegenüber $hP 60 = 3 \times 20$) und bei eingehender Betrachtung kann auch eine unkonventionell aufgestellte, mehrfach primitive Elementarzelle gefunden werden (vgl. Tab. 134), die außerordentlich gut eine pseudo-hexagonale Metrik erfüllt, und sich wesentlich (d. h. von elementbedingten Differenzen abgesehen) nur in

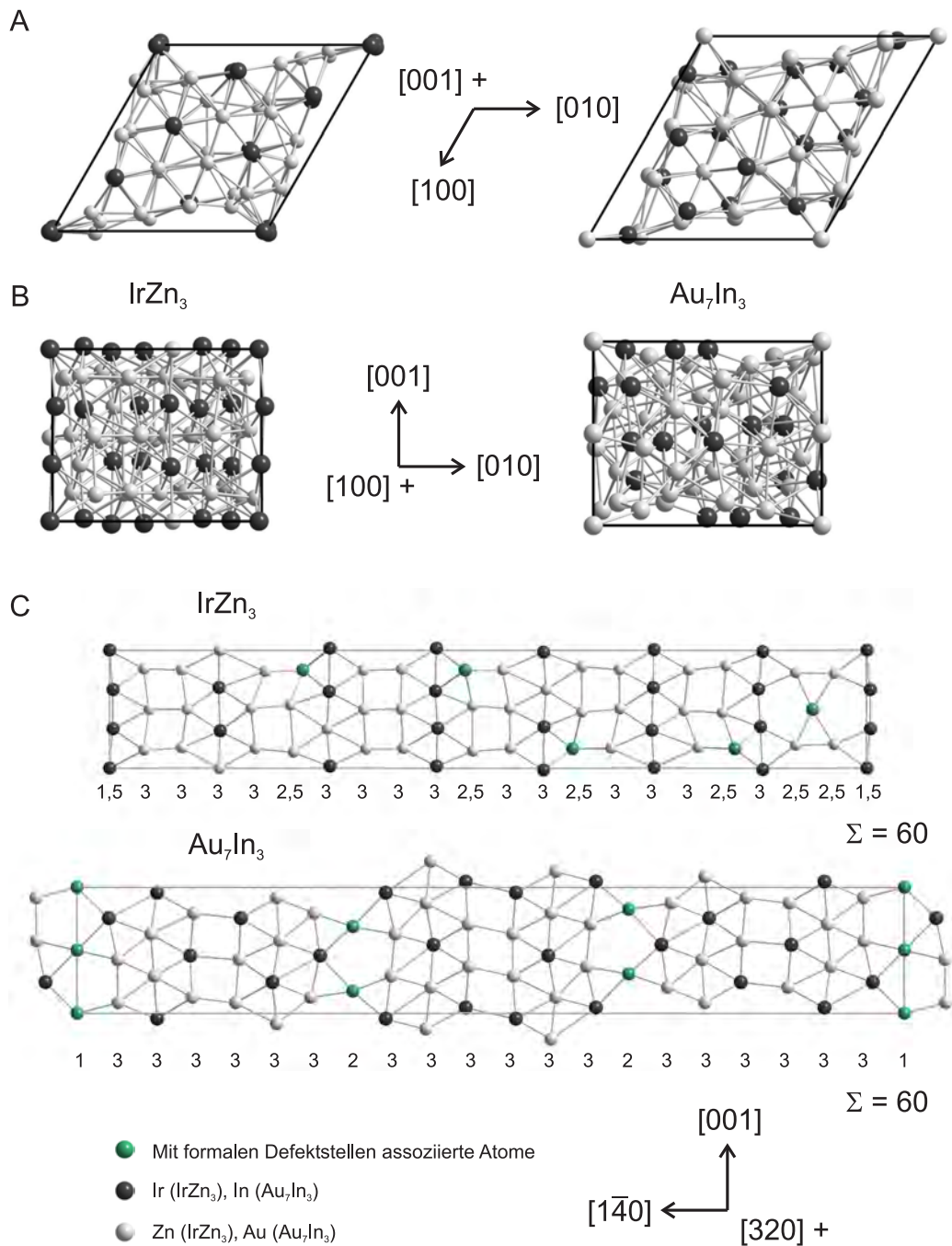


Abb. 212: Zur Strukturverwandtschaft IrZn₃ ⇔ Au₇In₃. Abgebildet sind die Projektionen beider Strukturen entlang $[00\bar{1}]$ (A) und $[\bar{1}00]$ (B), sowie die sämtliche Atome der Elementarzelle enthaltenden zweidimensionalen Schnitte $[1\bar{4}0] \times [001]$ (C, vgl. Abb. 216). Hervorgehoben sind die mit einer formalen Defektstelle assoziierten Atome. Die unterhalb der Schnitte beigefügten Zahlen geben jeweils die Teilsummen der in den darüberstehenden vertikalen Reihen enthaltenen Atome an, die sich jeweils zu 60 Atomen pro Elementarzelle aufaddieren.

der Länge des pseudo-hexagonalen c -Gitterparameters unterscheidet. Im folgenden sei kurz auf einige strukturelle Eigenheiten des Au₇In₃ und Cu₇In₃ aufmerksam gemacht.

Struktur des Au₇In₃ Au₇In₃ kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}$ mit Gitterabmessungen von $a = 1221,5(1)$ pm und $c = 850,9(1)$ pm.^[381] Einige strukturelle Charakteristika, die eine Anbindung der Kristallstruktur an die des γ -Messings erlauben, werden in Abb. 213 vor-

gestellt. Das Au-In-System enthält darüberhinaus mindestens eine weitere Überstruktur mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a)$ -Metrik, ausgehend von der Basistruktur der Au_4In Phase.^[684]

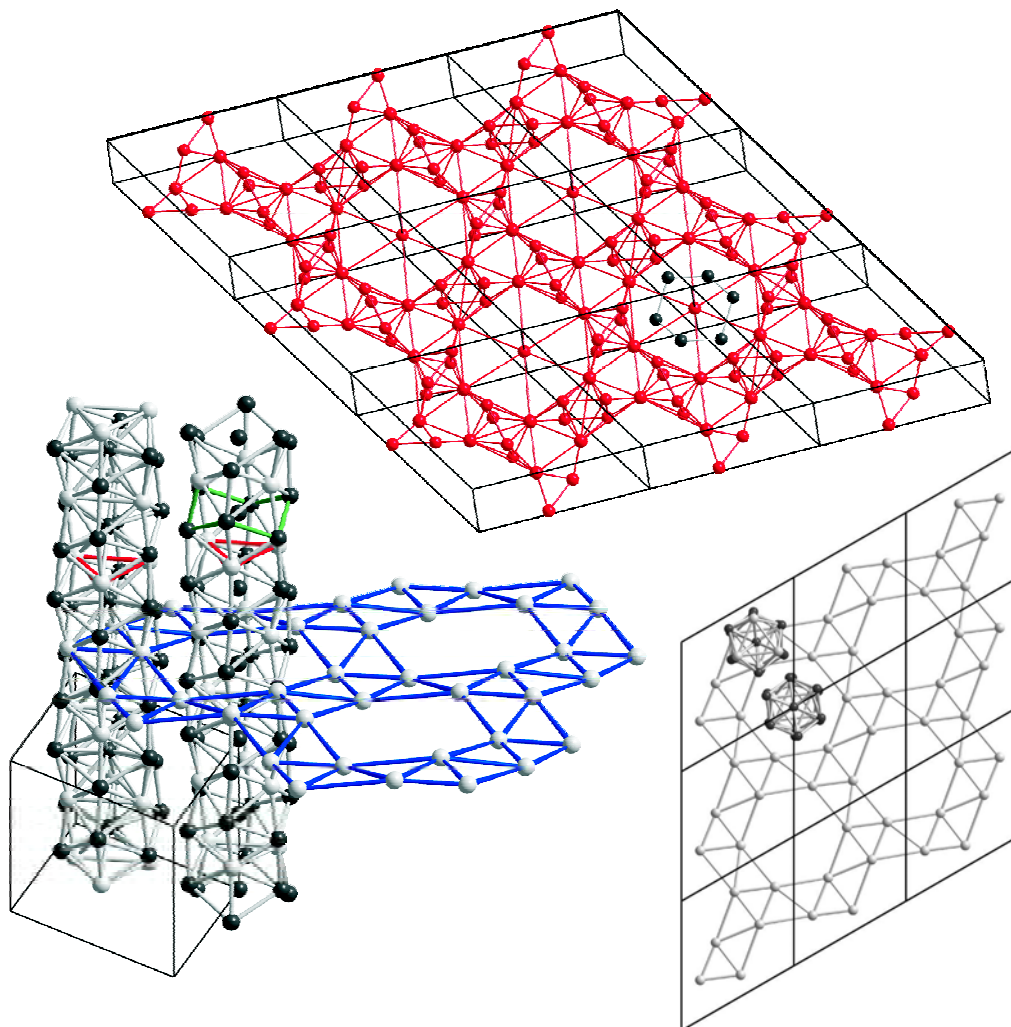


Abb. 213: Strukturelle Charakteristika des Au_7In_3 . Als prominentes Strukturmotiv läßt sich ein zweidimensional unendliches $3^4.6$ -Netz identifizieren, das aus In-Atomen besteht (rechts). Senkrecht dazu verlaufen eindimensional unendliche Säulen aus In- und Au-Atomen (links). Die Au-Atome bilden Strukturfragmente mit sesselförmiger Anordnung der Atome (links, grün), die innerhalb der Säulen mit In-Dreiecken (links, rot) abwechseln. Zwei benachbarte Säulen, von ansonsten gleichem Aufbau, sind um eine Schicht gegeneinander versetzt, so daß die sesselförmigen Au-Sechsecke in den „Lücken“ des $3^4.6$ -Netzwerkes zu liegen kommen, wobei zusätzliche In-Atome lokal oktaedrische Baueinheiten bilden (mitte). Die Struktur der Säulen entspricht den in der γ -Messing Struktur längs der kubischen Raumdiagonale $[1\ 1\ 1]$ vorgefundenen Baueinheiten (vgl. Abb. 58 in Kapitel 12).

Struktur des Cu_7In_3 Cu_7In_3 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 1007,1(5)$ pm, $b = 912,6(5)$ pm, $c = 672,4(4)$ pm, $\alpha = 90,22(3)^\circ$, $\beta = 82,84^\circ$ und $\gamma = 106,81(3)^\circ$ ($aP\ 40$, $Z = 4$).^[459] Die Kristallstruktur zeichnet sich bei tatsächlich vorliegender trikliner Symmetrie durch eine kubische Pseudosymmetrie aus, die in einen strukturellen Zusammenhang mit Strukturen vom Ni_2In - und γ -Messingtyp gebracht werden können.^[459,460] Abb 214 verdeutlicht, daß ebenso ein Zusammenhang zwischen den Strukturen des Cu_7In_3 und Au_7In_3 besteht (für den Zusammenhang des Au_7In_3 zum γ -Messingtyp siehe [381]). Für Cu_7In_3 läßt sich außerdem eine

Strukturbeschreibung als pentagonal antiprismatische Kolumnarstruktur angeben (S. Lidin, persönliche Mitteilung), wodurch ein weiterer phänomenologischer Bezug zur Struktur der γ -Phase hergestellt werden kann.

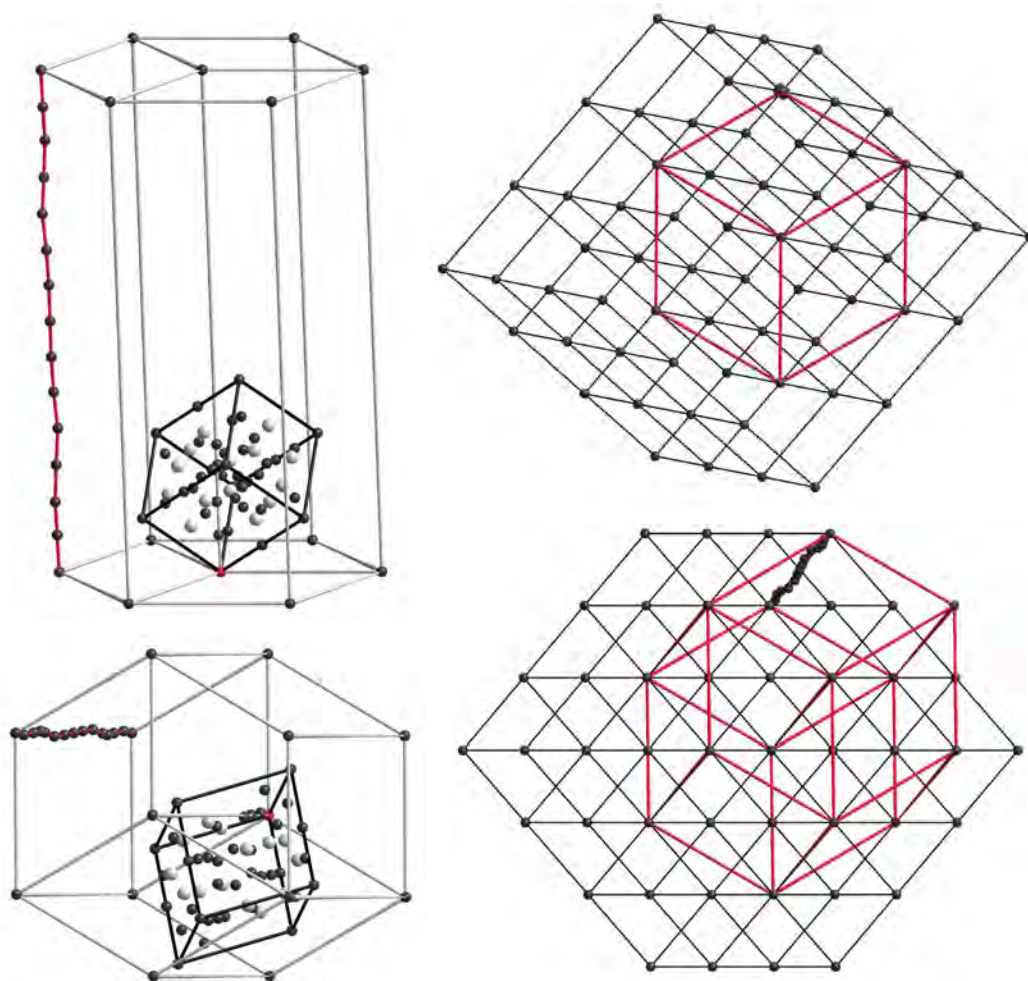


Abb. 214: Strukturelle Charakteristika des Cu_7In_3 . Ausgehend von den Cu-Atomen in der Ursprungslage (Cu1 in [460]) läßt sich eine pseudo-hexagonale Elementarzelle konstruieren (Gitterparameter in Tab. 134), die ein um den Faktor ≈ 7 -fach größeres Volumen als die triklinen Elementarzelle einschließt. Entlang der pseudo-hexagonalen c -Achse verläuft eine sinusförmig ausgelenkte Kette von 14 Cu-Atomen, $\{\text{Cu1-Cu3-Cu6-Cu5-Cu4-Cu10-Cu7}\}_2\text{-Cu2}$ (in der Bezeichnung von [460]), die pseudo-hexagonale Elementarzelle besitzt daher formal eine $(\sqrt{7} a_\omega \times \sqrt{7} a_\omega \times 14 c_\omega)$ -Metrik. Projektionen des triklinen Gitters der konventionellen Strukturbeschreibung besitzen entlang der $[4\ 2\ 1]$ -Richtung pseudo-hexagonale bzw. entlang der $[2\ 1\ 1]$ -Richtung pseudo-tetragonale Symmetrie (vgl. die Diskussion in Abschnitt 19.5.2).

Strukturelle Gemeinsamkeiten des Au_7In_3 und Cu_7In_3 Das in den Strukturen des Au_7In_3 und Cu_7In_3 beobachtete $3^4.6$ -Netz ist insofern bemerkenswert, als die entsprechende Parkettierung die einzige unter den elf semi-regulären, *archimedischen* Parkettierungen der Ebene ist, die in zwei enantiomorphen Formen auftritt (S. 63, [636]). Außerdem ist es der planare Vertreter einer Familie von sphärischen, planaren und hyperbolischen Tilings, die sich durch „Snubifizierung“ herleiten lassen und durch die allgemeine Vertexkonfiguration $3^4.n$ charakterisiert sind; siehe Schema (19.7.10) und Abb. 215. Der *snub cube* (Schläfli-Symbol: $s\{4, 3\}$) und der *snub dodecahe-*

dron (Schläfli-Symbol: $s\{5,3\}$) sind *Archimedische* Körper, die ebenfalls in zwei enantiomorphen Formen vorkommen.

Tetraeder	$\{3,3\}$	\longrightarrow	$s\{3,3\}$	„ <i>snub tetrahedron</i> “ = Ikosaeder $\{3,5\}$	
Würfel	$\{4,3\}$	\longrightarrow	$s\{4,3\}$	<i>cubus simus, snub cube</i>	
Dodekaeder	$\{5,3\}$	\longrightarrow	$s\{5,3\}$	<i>dodecaedron simum, snub dodecahedron</i>	
Honigwabennetz	$\{6,3\}$	\longrightarrow	$s\{6,3\}$	<i>snub hexagonal tiling</i>	(19.7.10)
<i>order-3 heptagonal tiling</i>	$\{7,3\}$	\longrightarrow	$s\{7,3\}$	<i>order-3 snub heptagonal tiling</i>	
	\vdots		\vdots		
<i>order-3 n-gonal tiling</i>	$\{n,3\}$	\longrightarrow	$s\{n,3\}$	<i>order-3 snub n-gonal tiling</i>	

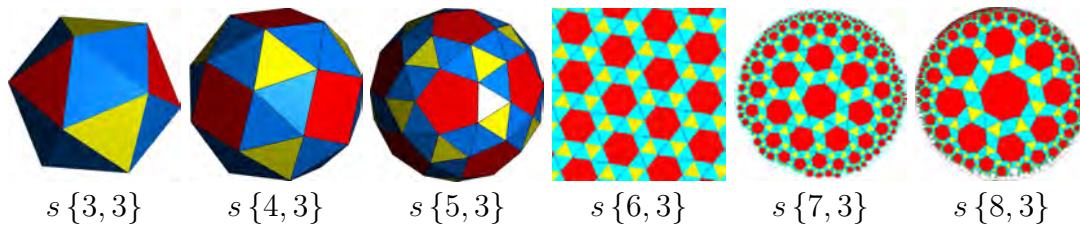


Abb. 215: Sphärische ($s\{3,3\}$, $s\{4,3\}$, $s\{5,3\}$), planare ($s\{6,3\}$) und hyperbolische ($s\{7,3\}$, $s\{8,3\}$) Tilings als Anfangsglieder einer Serie uniformer Pflasterungen $s\{n,3\}$ mit Vertexkonfiguration $3^4.n$ (uniforme Pflasterung = zweidimensionale Parkettierungen aus regulären Polygonen und einheitlicher Vertexkonfiguration (vertextransitiv)). Mit Ausnahme des Ikosaeders sind alle weiteren Mitglieder der Serie chiral (der abgebildete Ikosaeder ist unter Berücksichtigung der Flächenfärbung allerdings ebenfalls chiral, Punktgruppe: $5\bar{3}2$). Bildnachweis: http://en.wikipedia.org/wiki/Snub_hexagonal_tiling, Abfrage am 4.4.2010.

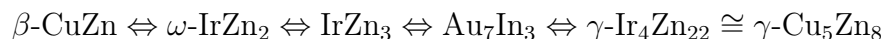
IrZn₃ vs. Au₇In₃ Ausgehend von der in Abb. 212 A geschilderten Projektion ergibt sich eine Möglichkeit zur Strukturbeschreibung, die die Unterschiede in den Kristallstrukturen des IrZn₃ und des Au₇In₃ deutlich zutage fördert. Dies ist umso mehr von Belang, als eine, die Strukturbeschreibung des IrZn₃ nachahmende, Zerlegung in Schichten für Au₇In₃ nicht möglich ist (man vergleiche hierzu Abb. 212 B) und andere denkbare Strukturbeschreibungen allesamt sehr viel schwieriger durchschaubar erscheinen. In Abb. 216 wird dargelegt, daß es ausgezeichnete Richtungen in dem durch die Überstrukturelementarzelle definierten hexagonalen Gitter gibt, in denen sich in gerader Linie sämtliche Atome der Überstruktur erreichen lassen (vgl. hierzu auch Abb. 3 in [575]). Eine solche Richtung ist $[1\bar{4}0]$ und die von dem dazugehörigen Ortsvektor und der *c*-Achse aufgespannte Ebene $[1\bar{4}0] \times [001]$ „enthält“¹²³ für IrZn₃, Co₂Zn₁₅ und Au₇In₃ gleichermaßen und überlappungsfrei alle 60 Atome. Wie sich anhand von Abb. 212 C zeigen lässt, handelt es sich um einen, der Fragestellung deutlich besser angepassten Weg zur vergleichenden Strukturbeschreibung.

In dieser Beschreibung lassen sich die Strukturen des IrZn₃ und des Au₇In₃ wie schon zuvor auf andere Weise durch defekthaltige Netze beschreiben. In beiden Strukturen werden diese Netze annähernd durch Quadrate und gleichseitige Dreiecke aufgebaut. Die gleichseitigen Dreiecke lagern

¹²³Aufgrund der geringen Abweichungen der realen Atomlagen von den idealen Gitterpositionen handelt es sich strenggenommen um eine Projektion derjenigen Atome auf die Ebene $[1\bar{4}0] \times [001]$, die in einem endlich und gegenüber den interatomaren Abständen gering ausgedehnten Akzeptanzbereich längs der orthogonalen Projektionsrichtungen $[\pm 3 \pm 20]$ liegen.

sich zu Sechsecken zusammen, deren Mittelpunkte die Vertexkonfiguration 3^6 besitzen. Die aus sich überlappenden Sechsecken geformten Stränge sind durch ebensolche aus Quadraten geformte voneinander separiert. Die Vertexkonfiguration der quadratischen Eckpunkte ist dann jeweils $3^3 4^2$. Bei dem ungestörten Netz handelt es sich daher um das *Krötenheerdt*-Tiling $(3^6; 3^3 4^2)_2$ (S. 67, [636]). Die defekthaltigen Netze des IrZn_3 unterscheiden sich nun von denen des Au_7In_3 durch die Richtung der formalen Defektbildung; diese erfolgt bei IrZn_3 in der **ab**-Ebene und dazu senkrecht auf der **c**-Achse bei Au_7In_3 (Abb. 212 C). Dadurch zählen die in Abb. 212 C grün hervorgehobenen Atome im Falle des IrZn_3 einmal zur Hälfte (in den Schichten, in denen zwei solche Atome vorkommen) und einmal ganz, so daß sich die jeweils angegebenen Teilsummen pro vertikaler Atomreihe ergeben. In der Schnittdarstellung des Au_7In_3 zählt jedes grün markierte Atom dagegen voll. Unabhängig hiervon ergibt sich als Summe die Anzahl von 60 Atomen pro Elementarzelle. Ergänzend anzumerken bleibt für Au_7In_3 , daß zur Defektbildung ausgehend von dem erwähnten *Krötenheerdt*-Tiling zuvor eine zusätzliche Atomreihe eingefügt werden muß und daß sich als Folge der Defektbildung über die Defektstellen benachbarte Sechsecksstränge um im Mittel eine halbe Kantenlänge verschieben. Insofern wird verständlich, daß durch die Defektbildung im Au_7In_3 die bei IrZn_3 zu beobachtende geordnete Stapelung primärer und sekundärer Netze verloren geht (Abb. 212 B).

Schlußfolgerungen Die Kristallstruktur des Au_7In_3 ist von außerordentlichem Interesse für die Diskussion des IrZn_3 , insofern darin bei gleicher Metrik und Atomanzahl innerhalb der Elementarzelle eine alternative, fundamental verschiedene Ausordnung der formalen Defektstellen beobachtet wird und die Struktur ein Bindeglied in einer Kette struktureller Verwandtschaften



zwischen den kubischen β - und γ -messingartigen Phasen darstellt.

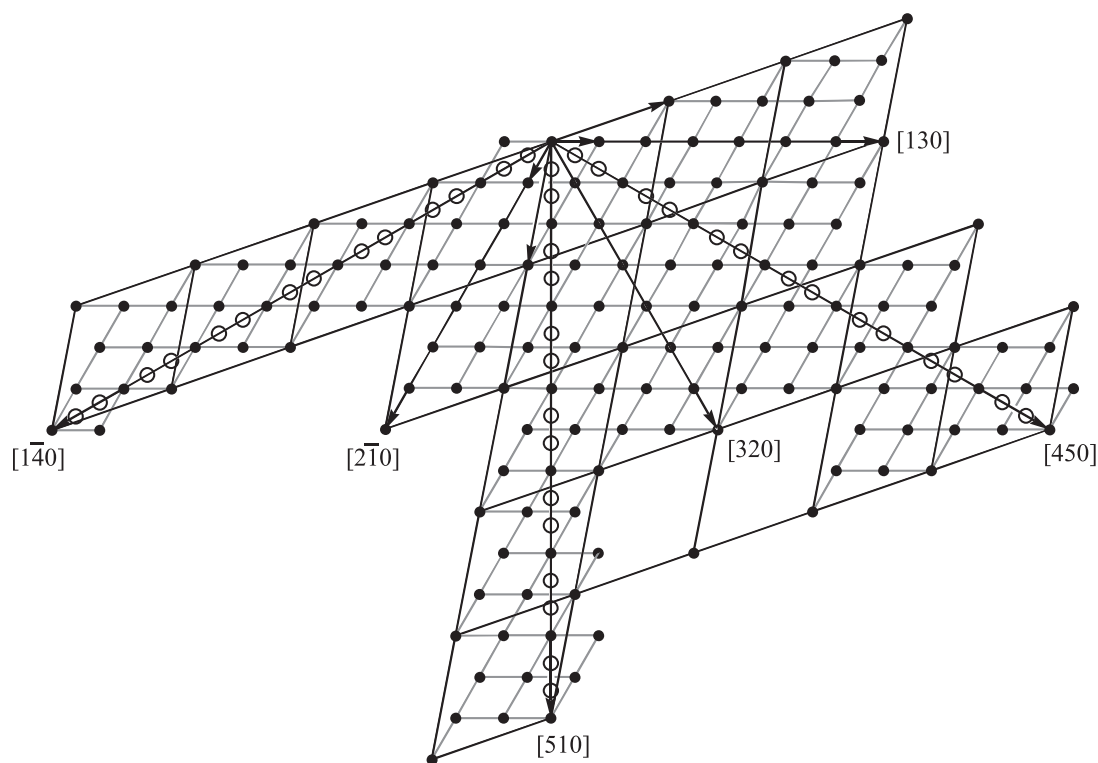


Abb. 216: Schnittlinien durch eine hexagonale Überstruktur vom Index 7, die sämtliche Gitterpunkte der Basisstruktur enthalten. Die kristallographischen Richtungsangaben beziehen sich auf die Elementarzelle der Überstruktur. Für Schnittlinien, die auch die Lagen der Zn-Atome enthalten – es handelt sich dabei um die Linien mit den Richtungsvektoren $[1\bar{4}0]$, $[510]$ bzw. $[450]$ – sind deren Idealpositionen durch nichtgefüllte Kreise symbolisch dargestellt. Wie man graphisch nachprüfen kann, lassen sich, vom Ursprung einer dieser Richtungen folgend, nacheinander die (x, y) -Koordinaten aller Atome in der asymmetrischen Einheit einer unverzerrten Struktur vom AlB_2 -Typ erreichen (vgl. modularithmetische Koordinatenberechnung, 19.4.4). Auf diese Weise können außerdem alle in der Elementarzelle enthaltenen Atome *nichtüberlappend* in einer zweidimensionalen Darstellung abgebildet werden. Diese Alternative zur Darstellung der Struktur in Schichten senkrecht zur c -Achse erweist sich beim Vergleich der Strukturen von IrZn_3 bzw. $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ mit jener von Au_7In_3 als nützlich (Abb. 212). Schließlich lässt sich der Abbildung entnehmen, daß die strukturellen Verschiebungen, die zur Ausbildung einer Dreiecksdomänenstruktur mit *einheitlichem* Basisgitter führen, von der relativen Orientierung der Gitter an der Domänengrenze abhängig $1/2$ und $1/3$ aber *nicht*, wie vielleicht naheliegend, $1/7$ eines Überstrukturtranslationsvektors betragen können.

Tab. 135: Relative und absolute Verschiebungsvektoren zur Transformation einer durch ideale Koordinaten beschriebenen Struktur in die kommensurable Näherungsstruktur (Kristall whir2m; $a = 1113,9(9)$ pm, $c = 800,9(6)$ pm). Große(kleine) Buchstaben kennzeichnen Atomlagen des sekundären(primären) Netzes.

Lage	Atom	relative Verschiebung/1						absolute Verschiebung/pm					
		\mathbf{v}_{xyz}^T	$ \mathbf{v}_{xyz} $	$ \mathbf{v}_{xy0} $	$ \mathbf{v}_{00z} $	\mathbf{v}_{xyz}^T	$ \mathbf{v}_{xyz} $	$ \mathbf{v}_{xy0} $	$ \mathbf{v}_{00z} $				
A	M1	(0,0023; -0,0118; 0,0000)	0,0120	0,0120	0,0000	(2,6; -13,1; 0,0)	13,4	13,4	0,0				
b	Zn11	(0,0115; 0,0141; 0,0313)	0,0362	0,0182	0,0313	(12,8; 15,7; 25,1)	32,2	20,2	25,1				
c	Zn21	(0,0076; -0,0029; 0,0265)	0,0277	0,0082	0,0265	(8,5; -3,3; 21,2)	23,1	9,1	21,2				
D	M2	(-0,0025; 0,0092; -0,0114)	0,0149	0,0095	0,0114	(-2,8; 10,3; -9,1)	14,0	10,6	9,1				
e	Zn40	(0,1100; 0,1351; -0,0011)	0,1742	0,1742	0,0011	(122,5; 150,5; -0,9)	194,0	194,0	0,9				
f	Zn31	(-0,0090; 0,0509; 0,0074)	0,0522	0,0517	0,0074	(-10,0; 56,7; 5,9)	57,9	57,6	5,9				
G	M3	(-0,0157; -0,0058; 0,0047)	0,0173	0,0167	0,0047	(-17,4; -6,4; 3,8)	19,0	18,6	3,8				
h	Zn32	(0,0067; -0,0322; 0,0033)	0,0331	0,0329	0,0033	(7,4; -35,9; 2,6)	36,7	36,6	2,6				
i	Zn40	(-0,0805; -0,1030; -0,0011)	0,1307	0,1307	0,0011	(-89,6; -114,8; -0,9)	145,6	145,6	0,9				
J	Ir4	(0,0049; -0,0021; -0,0172)	0,0180	0,0054	0,0172	(5,5; -2,4; -13,7)	15,0	6,0	13,7				
k	Zn22	(-0,0175; 0,0002; -0,0015)	0,0176	0,0175	0,0015	(-19,5; 0,2; -1,2)	19,6	19,5	1,2				
l	Zn12	(-0,0092; -0,0056; -0,0219)	0,0244	0,0108	0,0219	(-10,3; -6,2; -17,5)	21,2	12,0	17,5				
M	Ir5	(0,0038; 0,0021; 0,0143)	0,0150	0,0044	0,0143	(4,3; 2,3; 11,5)	12,4	4,8	11,5				
n	Zn33	(-0,0399; -0,0093; 0,0019)	0,0410	0,0409	0,0019	(-44,4; -10,4; 1,5)	45,6	45,6	1,5				
o	Zn23	(-0,0043; 0,0057; -0,0037)	0,0081	0,0072	0,0037	(-4,8; 6,4; -3,0)	8,5	8,0	3,0				
P	Ir6	(-0,0043; 0,0069; 0,0163)	0,0182	0,0081	0,0163	(-4,8; 7,7; 13,0)	15,9	9,1	13,0				
q	Zn13	(0,0122; 0,0145; -0,0287)	0,0344	0,0189	0,0287	(13,6; 16,1; -23,0)	31,2	21,1	23,0				
r	Zn14	(-0,0048; -0,0075; -0,0005)	0,0089	0,0089	0,0005	(-5,3; -8,4; -0,4)	10,0	9,9	0,4				
S	Zn7	(0,0097; 0,0034; -0,0022)	0,0105	0,0103	0,0022	(10,9; 3,8; -1,7)	11,6	11,5	1,7				
t	Zn24	(0,0030; -0,0120; 0,0056)	0,0135	0,0123	0,0056	(3,3; -13,3; 4,5)	14,4	13,7	4,5				
u	Zn34	(0,0576; 0,0135; -0,0111)	0,0602	0,0592	0,0111	(64,1; 15,1; -8,9)	66,5	65,9	8,9				

Tab. 136: Minimal-, Mittel- und Maximalwerte sowie Standardabweichungen der Mittelwerte für die absoluten Verschiebungsvektoren, aufgeschlüsselt nach den Teilstrukturen der primären und sekundären Netze, nach dem Abstand zur formalen Defektstelle.

	absolute Verschiebung/pm								
	Alle Lagen	Sek. Netz	D J	A M	P G G S	Prim. Netz	ei	fh nu	ck ot blqr
max ($ \mathbf{v}_{xyz} $)	194,0	19,0	15,0	13,4	19,0	194,0	194,0	66,5	32,2
$\langle \mathbf{v}_{xyz} \rangle$	38,5	14,5	14,5	12,9	16,4	50,5	194,0	51,7	20,0
$\sigma (\mathbf{v}_{xyz})$	47,0	2,5	–	–	3,5	54,2	–	13,1	8,9
min ($ \mathbf{v}_{xyz} $)	8,5	11,6	14,0	12,4	11,6	8,5	194,0	36,7	8,5
max ($ \mathbf{v}_{xy0} $)	194,0	18,6	10,6	13,4	18,6	194,0	194,0	65,9	21,1
$\langle \mathbf{v}_{xy0} \rangle$	34,9	10,6	8,3	9,1	14,4	47,1	194,0	51,4	14,2
$\sigma (\mathbf{v}_{xy0})$	48,5	4,6	–	–	4,9	56,0	–	12,9	5,4
min ($ \mathbf{v}_{xy0} $)	4,8	4,8	6,0	4,8	9,1	8,0	194,0	36,6	8,0
max ($ \mathbf{v}_{00z} $)	25,1	13,7	13,7	11,5	13,0	25,1	0,9	8,9	25,1
$\langle \mathbf{v}_{00z} \rangle$	8,1	7,6	11,4	5,7	5,6	8,3	0,9	4,7	12,0
$\sigma (\mathbf{v}_{00z})$	8,0	5,6	–	–	5,1	9,2	–	3,4	10,7
min ($ \mathbf{v}_{00z} $)	0,0	0,0	9,1	0,0	1,7	0,4	0,9	1,5	0,4

Schlußfolgerungen Als Resultat der vorhergehenden Analyse der Verschiebungsvektoren lässt sich folgendes zusammenfassen:

- (i) Im Hinblick auf die gesamte Struktur zeigt sich, daß *alle* Atomlagen von einer Auslenkung aus ihren Idealpositionen betroffen sind. Die minimale Auslenkung beträgt 0,0085 nm (Zn23), die maximale 0,1940 nm (Zn40). Als mittlere Auslenkung erhält man 0,04(5) nm über alle Atomlagen, was etwa 3 bzw. 5% der Länge der hexagonalen Gitterkonstanten entspricht. Die Auslenkungen senkrecht zur \mathbf{c} -Achse sind ungefähr vier mal so groß wie jene parallel dazu (0,03(5) nm $\perp \mathbf{c}$ vs. 0,008(8) nm $\parallel \mathbf{c}$), im wesentlichen bleibt die „Störung“ der Idealstruktur also auf die \mathbf{ab} -Ebene beschränkt.
- (ii) Im Vergleich der Auslenkungen innerhalb der primären und sekundären Netze zeigt sich, daß jene in den sekundären Netzen insgesamt um einen Faktor drei bis vier geringer ausfallen, als solche in den primären Netzen (0,015(3) nm vs. 0,05(5) nm). Zudem ist das Ausmaß der Auslenkungen in den sekundären Netzen weitaus gleichmäßiger auf die Atomlagen verteilt, was sich in der um eine Größenordnung niedrigeren Standardabweichung widerspiegelt. Während die Auslenkungen innerhalb der sekundären Netze richtungsunabhängig etwa gleich groß sind (0,011(5) nm $\perp \mathbf{c}$ und 0,008(6) nm $\parallel \mathbf{c}$), findet sich innerhalb der primären Netze, die insgesamt beobachtete, deutliche stärkere Auslenkungen in der \mathbf{ab} -Ebene wieder (0,05(6) nm $\perp \mathbf{c}$ vs. 0,008(9) nm $\parallel \mathbf{c}$). Die maximalen Auslenkungen in Richtung der \mathbf{c} -Achse bleiben allerdings in der gleichen Größenordnung.
- (iii) Innerhalb der primären und sekundären Netze zeigen sich schließlich Trends bezüglich des Ausmaßes der Auslenkungen in Abhängigkeit von der Distanz der jeweiligen Lagen von der formalen Defektstelle Zn40. Innerhalb der sekundären Netze bleiben die Auslenkungen

mit zunehmendem Abstand von der Defektstelle mit im Mittel 0,0146 nm etwa gleich. Allerdings täuscht dies darüber hinweg, daß diese Entwicklung auf zueinander gegenläufige Trends bezüglich der Auslenkungen senkrecht und parallel zur c -Achse zurückzuführen ist (ansteigend $\perp c$ vs. abfallend $\parallel c$, bei jeweils zunehmendem Abstand). Innerhalb der primären Netze findet man eine Umkehrung der eben beschriebenen Trends, $\perp c$ abfallend vs. $\parallel c$ ansteigend, mit zunehmender Entfernung zur Defektstelle. In allen Fällen geht mit der Zunahme(Abnahme) der Auslenkungen eine gleichgerichtete Zunahme(Abnahme) der Standardabweichungen einher, die Dispersion der Auslenkungsbeträge nimmt absolut betrachtet folglich zu(ab).

19.7.3 Vorkommen hexagonaler Überstrukturen mit $\sqrt{7}$ -fach und \sqrt{T} -fach skaliertes Metrik in zweidimensionalen Systemen

Hexagonale Überstrukturen mit $\sqrt{7}$ -fach skaliertes Metrik Ein großer Teil der Diskussion über die bei IrZn_3 beobachtete hexagonale Überstruktur war dem zellvergrößernden Schritt in der hexagonalen Ebene gewidmet. Wie mehrfach festgestellt, handelt es sich hierbei im Kern um einen zweidimensionalen Vorgang. Tatsächlich ist diese Art der Überstrukturbildung in zweidimensionalen Systemen durchaus verbreitet. Dies ist nicht ungewöhnlich, handelt es sich doch um eine Überstruktur von relativ kleinem Index $\Sigma = 7$. Bemerkenswert ist aber, daß diese Art der Überstrukturbildung zwei, bezüglich der zweidimensionalen Ebene, chirale Orientierungen der Koinzidenzgitter erlaubt und somit die Bildung chiraler Domänen ermöglicht. Für hexagonale Überstrukturen von höherem Index ist dies die Regel, der minimale Index für ein Auftreten entspricht allerdings dem Fall mit $\Sigma = 7$. Das Gesagte gilt gleichermaßen für zweidimensionale Räume mit der Krümmung Null (euklidische Ebene) oder solchen mit konstanter positiver oder negativer Krümmung (sphärische oder hyperbolische Ebene; vgl. Abb. 7 in [578]).¹²⁴

In der euklidischen Ebene sind hier Systeme aus selbstaggregierenden atomaren oder molekularen Monoschichten (*self-assembling monolayers*, SAMs) auf Substratoberflächen mit hexagonaler Eigensymmetrie zu nennen (dies sind z. B. die (1 1 1)-Flächen von Metallen¹²⁵ und Metalloiden oder die (0 0 1)-Flächen hexagonaler Kristalle wie Graphit). Das Auftreten einer ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $R19,1^\circ$ Überstruktur erfolgt dann infolge der kontrollierten Abscheidung von Edelgasen, atomar vorliegenden Elementen, Metalloxiden, Metallcarbonylen oder komplexerer organischer Moleküle (eine Übersicht gibt Tab. 137).

Obwohl die in Tab.137 beschriebenen Systeme kaum je in Details untereinander oder mit der Struktur des IrZn_3 verglichen werden können, weil die zugrundeliegenden Wechselwirkungen zwischen der adsorbierten Spezies und dem Substrat zu unterschiedlich ausfallen dürften, zeigen sich doch einige Trends, die, im Hinblick auf die Struktur des IrZn_3 , erwähnenswert erscheinen und an einzelnen Beispielen erläutert werden sollen:

¹²⁴Sphärische Realisierungen hexagonaler Überstrukturen/Untergitter findet man bei den ikosaedrisch symmetrischen Viren. Der Untergitterindex wird in diesem Kontext als *Triangulationszahl* bezeichnet. Wie im ebenen Fall existieren auch hier in Abhängigkeit vom Untergitterindex zwei zueinander enantiomorphe Untergitter. Siehe hierzu die Erläuterungen in [578] und [685] für eine allgemeine Übersicht.

¹²⁵Auch die (1 1 1)-Fläche des kubisch flächenzentriert kristallisierenden Ir käme hierfür in Frage, wobei die sekundären Netze des IrZn_3 in gewisser Weise eine aufgeweitete Version dieser Fläche darstellen: $d_{\text{Ir-Ir}, \text{IrZn}_3} : d_{\text{Ir-Ir}, \text{Ir}(111)} = \frac{a_{\text{IrZn}_3}}{\sqrt{7}} : \frac{a_{\text{fcc}}}{\sqrt{2}}$.

Tab. 137: Beispiele für Systeme aus monolagenbildenden Substanzen auf Substratflächen mit hexagonaler Eigensymmetrie, bei denen es zur Ausbildung einer Überstruktur mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a)$ -Metrik kommt.

Stoffklasse	System aus Monolagenbildner/Substrat	Lit.
Edelgase	Ar/Ag(111), Xe/Pd(111)	[686, 687]
Nichtmetalle	S/Cu(111)	[688, 689]
Metalle	(K,Rb,Cs)/Ag(111), Cs/Graphit(0001), Al/Si(111), In/Si(111)	[690–693]
Metalloxide	VO _x /Rh(111)	[694]
Metallcarbonyle	Fe(CO) ₅ /Graphit(0001)	[695]
Organische Moleküle	Hydrochinon/(Rh,Pt)(111)	[696, 697]

- (i) Im In/Si(111)-System wird beim Abkühlen bis auf Temperaturen von 200 K eine Serie von Phasenumwandlungen beobachtet.^[693] Ausgehend von einer Oberflächenphase mit $(\sqrt{7}a_1 \times \sqrt{3}a_2)$ -Metrik (in [693] als $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -hex Phase bezeichnet) entwickelt sich ab etwa 265 K eine Phase mit $(\sqrt{7}a_1 \times \sqrt{7}a_2)$ -Metrik ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Phase), deren vollständige Umwandlung bei etwa 225 K abgeschlossen ist. Zwischen 225 K und 265 K koexistieren Domänen beider Phasen miteinander. Bei fortgesetztem Abkühlen bis auf 50 K bilden sich aus der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Phase drei unterschiedliche, langperiodisch modulierte Phasen, darunter eine sogenannte *chevron* Phase mit $(6\sqrt{7}a_1 \times \sqrt{7}a_2)$ -Metrik. Die strukturelle Ausdifferenzierung der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Phase findet ihren Ausdruck außerdem im Auftreten von durch breite Domänengrenzen voneinander separierten Antiphasendomänen. Im Fe(CO)₅/Graphit(0001)-System wird eine analoge Phasenumwandlung von der Struktur mit $(\sqrt{7}a_1 \times \sqrt{7}a_2)$ -Metrik in die einer $(\sqrt{7}a_1 \times \sqrt{7}a_2)$ -Metrik beobachtet.^[695]
- (ii) Im Fall der auf Ag(111) und Graphit(0001) adsorbierten Alkalimetalle K, Rb und Cs existiert eine vergleichbar große Vielfalt metrisch unterschiedlicher Oberflächenphasen, darunter eine mit $(\sqrt{7}a_1 \times \sqrt{7}a_2)$ -Metrik.^[690, 691] Hier soll auf den Umstand aufmerksam gemacht werden, daß das Zustandsgebiet dieser Phase im Phasendiagramm unmittelbar an die Stabilitätsbereiche fehlgeordneter oder inkommensurabel modulierter, hexagonaler Phasen angrenzt. Die benachbarte inkommensurabel modulierte Phase besitzt LEED-Messungen (*low-energy electron diffraction*) zufolge große strukturelle Ähnlichkeit zur kommensurablen $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Phase, insofern das beobachtete Reflexmuster, bis aus Rotationen der einzelnen Reflexe aus ihren kommensurablen Positionen, dem der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Phase entspricht (Abb. 3 d, e und g in ^[690]).
- (iii) In den Systemen Al/Si(111) und VO_x/Rh(111) existieren neben einer $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Phase weitere Phasen, darunter solche, deren Strukturen sich in der rastertunnelmikroskopischen Abbildung als aus windradartig zusammengesetzten Domänen aufgebaut darstellen (*pinwheel* oder *wagon-wheel* Strukturen).^[692, 694] Vergleichbare Strukturen sind in den Systemen Cr/Pt(111) und Pd/TiO₂(110)-(1 × 2) beschrieben worden.^[698, 699]

Daneben existieren Strukturen mit $\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a$ -Metrik in anderen Zusammenhängen: die Rekonstruktion der Nb:SrTiO₃ (111) Oberfläche und die 1T-VS₂-Schichtpakete in der Interkationsverbindung Sr₆V₉S₂₂O₂ = [Sr₆(VOS₃)₂(S₂)]⁴⁺[V₇S₁₄]⁴⁻ sind Beispiele hierfür.^[700–702] Die

$(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19,1^\circ$ Rekonstruktion der Nb:SrTiO₃ (1 1 1) Oberfläche koexistiert hierbei mit einer Rekonstruktion mit $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) R13,9^\circ$ -Metrik.^[700] Im Fall des Sr₆V₉S₂₂O₂ bilden die 1 *T*-VS₂-Schichtpakete des Wirtsgitters ebenfalls eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19,1^\circ$ Überstruktur,^[701] was mit der für die Volumenphase 1 *T*-TaS₂ beschriebenen $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) R13,9^\circ$ -Metrik^[703] kontrastiert. Anders als beim 1 *T*-TaS₂ ist hier die Ursache aber keine elektronische Instabilität, die sich in einer Ladungsdichtewelle manifestiert, sondern wird in den 1 *T*-VS₂-Schichtpaketen auf die Ausbildung von Mehrzentren-Metall-Metall-Bindungen zurückgeführt.^[702] In diesem Zusammenhang sei nur noch darauf hingewiesen, daß die für ein 1 *T*-VS₂-Schichtpaket in der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19,1^\circ$ Überstruktur berechnete *Fermi*-Fläche in der Projektion entlang c^* eine *pinwheel*-artig verdrehte Struktur besitzt (siehe Abb. 5 c in [702]).

Hexagonale Überstrukturen mit \sqrt{T} -fach skaliertes Metrik Der am Beispiel des IrZn₃ beschriebene isomorphe Übergang stellt einen Spezialfall eines allgemeineren Prinzips der Untergitterbildung dar. Bei Zugrundelegen einer hexagonalen Symmetrie sind Untergitter vom Index *T* möglich, wenn $T = q^2 - qr + r^2$ erfüllt ist ($q, r \in \mathbb{N}$; vgl. [557]). Nach der Definition des Geometers *Coxeter* werden kristallographische Realisierungen als *compound tessellation* bezeichnet,¹²⁶ und durch die Schreibweise

$$\{p, q\} [n \{p, q\}] \quad (19.7.11)$$

symbolisiert. Die Schreibweise $\{p, q\}$ bezeichnet das *Schläfli*-Symbol der zugrundeliegenden Parkettierung und bedeutet, daß diese aus Polygonen mit *p* Ecken aufgebaut wird, von denen sich jeweils *q* an einer Ecke treffen.¹²⁷ Der Faktor *n* entspricht gerade dem Untergitterindex, d. h. dem Wert der mit dem jeweiligen Gitter assoziierten binären quadratischen Form, d. h. $n = x^2 + y^2$ für ein ebenes tetragonales Gitter sowie $n = x^2 - xy + y^2$ für ein ebenes hexagonales Gitter, mit $x, y \in \mathbb{N}$ (*n* entspricht damit dem Koinzidenzindex der Gitter-Untergitter Beziehung und dem Flächeninhalt der Elementarzelle des Untergitters im Verhältnis zu derjenigen des Basisgitters. Einige Beispiele für *compound tessellations* gibt [704].

Beispiele für *compound tessellations* der Form $\{3, 6\} [7 \{3, 6\}]$ sind das La₇(OH)₁₈I₃^[705] (man beachte: $18 + 3 = 21 = 3 \times 7$; die Struktur leitet sich formal von der des La(OH)₃ ab) und das (C₅H₅NH)Ag₅I₆,^[706] in dessen Struktur beide enantiomorphen hexagonalen Untergitter vom Index 7 auftreten.

Schlußfolgerung Die Relevanz der beschriebenen Einzelbeobachtungen für die Struktur des IrZn₃ liegt darin, zu zeigen, daß in Systemen, in denen sich, bezüglich der Wechselwirkung mit einem hexagonal symmetrischen Substratpotential, Strukturen mit $(\sqrt{7} a \times \sqrt{7} a)$ -Metrik stabilisieren,

¹²⁶Dem Autor ist keine deutsche Entsprechung dieses mathematisch-kristallographischen Fachterminus bekannt. Frei übersetzt ließe sich vielleicht angemessen von einer „zusammengesetzten Parkettierung“ sprechen.

¹²⁷So symbolisiert $\{4, 4\}$ eine Parkettierung aus vier sich in einem Eckpunkt treffenden Quadraten, $\{3, 6\}$ eine aus sechs um einen gemeinsamen Eckpunkt angeordneten Dreiecken und $\{6, 3\}$ ein aus drei Sechsecken bestehendes Honigwabennetz. Die erwähnten Parkettierungen sind regulär, insofern sie aus gleichseitigen Polygonen einer Sorte aufgebaut sind. Außer den erwähnten drei Parkettierungen gibt es keine weiteren regulären Parkettierungen der Ebene. Im Falle der Parkettierungen $\{4, 4\}$ und $\{3, 6\}$ bilden die Eckpunkte ein ebenes quadratisches ($\{4, 4\} \cong \mathbb{Z}^2$) bzw. hexagonales Gitter ($\{3, 6\} \cong A_2$).

weitere Strukturen existieren, die mit derjenigen der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Phase in Konkurrenz treten können; darunter sowohl Beispiele inkommensurabel modulierter Phasen wie Dreiecksdomänenstrukturen (*pinwheel*-Strukturen).

19.7.4 Über den möglichen Einfluß der Valenzelektronenkonzentration auf die Stabilisierung ω -artiger Überstrukturen mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik

Einleitung Die einheitliche Beschreibung der Kristallstrukturen des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ und des IrZn_3 muß bemerkenswert erscheinen, bedenkt man die ausgeprägte Differenz in den Stoffmengenanteilen der konstituierenden, *isovalenten* Elemente Co und Ir: $x_{\text{Co}}(\text{Co}_2\text{Zn}_{15}) \approx 0,121$ gegenüber $x_{\text{Ir}}(\text{IrZn}_3) \approx 0,250$.

Möglichkeiten und Grenzen des Hume-Rothery-Konzeptes Geht man nämlich, zur Erklärung dieser Tatsache, von einem dominierenden Einfluß der Valenzelektronenkonzentration VEK aus, und davon, daß bei ähnlichen Werten derselben vergleichbare Strukturen realisiert werden, dann kann man Co und Ir schwerlich die gleiche formale Valenzelektronenzahl zuordnen. Tut man dies jedoch, weil es sich um homologe Elemente handelt, erhält man daraus in der Konsequenz deutlich unterschiedliche Valenzelektronenkonzentrationen für offensichtlich eng verwandte Strukturen.

Die Anwendung der klassischen *Hume-Rothery*-Regeln bereitet hier also einmal mehr enorme Schwierigkeiten. Eine mögliche Erklärung für diesen *scheinbaren* Widerspruch, denn scheinbar muß er aufgrund der Tatsache, daß beide Strukturen *genau so* realisiert werden, sein, mag sich aus folgender Beobachtung ableiten:

Im Rahmen der vorgestellten Strukturbeschreibung kann die AlB_2 -artige Defektstruktur von IrZn_3 durch die Schreibweise



zum Ausdruck gebracht werden. Proben an der zinkreichen Phasengrenze, $\chi_{\text{Ir}} = 0,238$, besitzen einen der Formel



entsprechenden Aufbau. Für $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ ergibt sich analog



und damit *praktisch gleiche*, dabei *gegeneinander vertauschte* stöchiometrische Koeffizienten für die Elementeverteilung zwischen Edelmetall- und Zn-Atomen innerhalb der sekundären Netze. Für $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ werden keine Ergebnisse zu einer eventuell vorhandenen Phasenbreite berichtet, so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Zusammensetzung an der Co-reichen Phasengrenze exakt mit der invertierten stöchiometrischen Formel koinzidiert. Diesem Umstand mag man zunächst nicht mehr als eine zufällige Bedeutung beimessen. Eine Beschreibung über eine allgemeine Formel, etwa der Form



ergäbe allerdings dann Sinn, wenn M jeweils das gegenüber M' elektronenreichere Metall darstellt. Dann folgt zwanglos



sowie



und damit eine chemisch plausible Erklärung für die invertiert erscheinende Dekoration der sekundären Netze. In der Tat geben kürzlich vorgenommene theoretische Studien an Vertretern der γ -messingartigen, kubischen Überstrukturen, die im Ir-Zn-System durch die Zn-reiche Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ repräsentiert sind, Hinweise auf eine Aufteilung der Strukturen dieser Intermetallischer Phasen in unterschiedliche Positionen, die jeweils relativ gut oder schlecht dazu geeignet sind, die elektronenreichere der beiden metallischen Komponenten zu stabilisieren.^[380] Die Rechnungen auf Basis der auf Festkörperstrukturen adaptierten *Hückel*-Methode ergeben so eine gute qualitative Erklärung des viel diskutierten Färbeproblems (*colouring problem*),^[161,162] d. h. eine Antwort auf die Frage, weshalb bestimmte Elementverteilungen auf die Punktlagen einer Struktur experimentell realisiert werden und andere, die gleichfalls mit der gegebenen Zusammensetzung übereinstimmen, dagegen nie beobachtet werden.

19.8 Résumé

Die kommensurable Struktur des IrZn_3 läßt sich in unterschiedlicher Weise in Beziehung zu den bereits bekannten Strukturtypen des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$, Au_7In_3 oder Cu_7In_3 setzen und über diese an fundamentale Strukturtypen (AlB_2 , β - bzw. γ -Messing, hexagonale bzw. trigonale ω -Phase) anbinden. Die strukturelle Ausdifferenzierung, die mit der Überstrukturbildung einhergeht, läßt sich dabei vorteilhaft durch eine Kombination verschiedener Formalismen studieren: geometrisch-topologisch, gruppen- wie graphentheoretisch. Das auf diese Weise erreichte vorläufige Verständnis der Struktur erleichtert die im folgenden notwendigen Modellbildungen, um auch die Realstruktur des IrZn_3 umfassend zu beschreiben.

20 Dreiecksdomänen in der Realstruktur des IrZn_3

Einleitung Die bei der Strukturaufklärung des IrZn_3 beobachteten Auffälligkeiten hinsichtlich der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse und *Rietveld*-Verfeinerung ließen es angebracht erscheinen, die Realstruktur des IrZn_3 und seiner ternären Substitutionsvariante $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ eingehender zu untersuchen. Als Methode der Wahl erweist sich hierfür die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung im Hochauflösungs- und Feinbereichselektronenbeugungsmodus. Obwohl hierbei zunächst weitere phänomenologische Besonderheiten auftraten, ließ sich in der Kombination mit den zuvor erhaltenen Resultaten ein konsistentes Strukturmodell entwickeln, das zur Auflösung sämtlicher, zuvor als Mängel des Strukturmodells wahrgenommener, Phänomene führte. Den Weg dorthin rekapitulieren die folgenden Abschnitte.

20.1 Transmissionselektronenmikroskopischer Nachweis der Dreiecksdomänenstruktur des IrZn₃

Vorbemerkungen Wie im vorhergehenden Kapitel bereits beschrieben, zeigen hochaufgelöste TEM-Abbildungen des IrZn₃ einen hohen Grad an Realstrukturdefekten, die eine Interpretation der Abbildungen, mit dem Ziel eine Eins-zu-Eins-Korrespondenz zwischen simulierten und elektronenmikroskopisch abgebildeten Strukturansichten herzustellen, erheblich erschweren. Aufgrund der zahlreich durchgeführten Untersuchungen an unterschiedlichen Kristalliten einer Probe kann aber eindeutig ausgeschlossen werden, daß es sich bei den beobachteten Realstrukturdefekten um ein selten auftretendes Phänomen innerhalb der Probe oder um Artefakte der elektronenmikroskopischen Analyse handelt. Es zeigt sich vielmehr, daß es sich um ein typisches Kennzeichen aller, vor allem der Zn-reichen, IrZn₃ Präparate handelt.

Transmissionselektronenmikroskopische Abbildungen der Realstruktur Die bisher geschilderten Realstrukturdefekte sind nicht das einzig Auffällige in hochaufgelösten Abbildungen der Realstruktur des IrZn₃. Abb. 217 gibt hierfür ein Beispiel. Es handelt sich dabei um zwei Hochauflösungsabbildungen von Kristalliten der Probe sk01, die jeweils einen Ausschnitt der Realstruktur des IrZn₃ in einer Projektion entlang der [001]-Zonenachse zeigen.

Bei genauerer Betrachtung, insbesondere unter streifendem Einfall, lässt sich eine zusätzliche Strukturierung über Längenskalen erkennen, die jene der Elementarzelle des IrZn₃ deutlich überschreiten. Ein Elementarzellenabstand entspricht hierbei der Länge der Strecke zwischen zwei hellen Kontrasten, die, jeweils über den gesamten Ausschnitt verteilt, dem Muster eines hexagonalen Gitters zu folgen scheinen. Das zusätzlich zu beobachtende Muster scheint seinerseits die hexagonale Anordnung heller Kontraste nachzuahmen, und zwar auf einer Längenskala, die den Abbildungen als Abschätzung entnehmbar, etwa dem zehnfachen des hexagonalen *a*-Gitterparameters einer räumlich gemittelten Struktur mit ($\sqrt{7} a_w \times \sqrt{7} a_w \times 3 c_w$)-Metrik entspricht.

Um den geschilderten Effekt deutlicher hervortreten zu lassen, wurden die HRTEM-Abbildungen weiter mit Mitteln der elektronischen Bildbearbeitung analysiert. Die in Abb. 217 gezeigten HRTEM-Aufnahmen sind, bis auf eine routinemäßig durchgeführte Filterung am Mikroskop und eine anschließende automatische Tonwertkorrektur vor der Verwendung in der Abbildung, nicht prozessiert und bildeten in diesem Zustand den Ausgangspunkt der weiteren Analyse. Dazu wurden die Aufnahmen zunächst einer dreifach wiederholten Glättung unterzogen und anschließend mittels eines FFT-Bandpassfilters weiter bezüglich der Hintergrundintensitäten behandelt. Das Ziel bestand hierbei darin, die in den Originalabbildungen festzustellende, unterschiedliche Intensitätsverteilung der dunklen und mittelintensiven Kontraste auszugleichen, um anschließend, unter Einführung eines Schwellenwerts im Tonwerthistogramm nur die Orte der hellen Kontraste zu extrahieren. Die auf diese Weise erzeugten Diagramme zeigen jetzt zwar kaum noch das ursprünglich wahrzunehmende hexagonale Muster, dafür aber können die mit diesem Muster einhergehenden Störungen der hexagonalen Gitterstruktur besser erkannt werden. In Abb. 217 erfolgt die Hervorhebung dieser Störungen einerseits durch die Markierung gitterperiodisch einheitlicher Bereiche (Domänen), zum anderen durch das Aufzeigen der Domänengrenzen durch parallel zueinander versetzte Linien. Bei hinreichend genauer Analyse wird deutlich, daß die ungestörten hexagonalen Gitter einzelner Domänen in den Grenzbereichen um 1/7 oder Vielfache

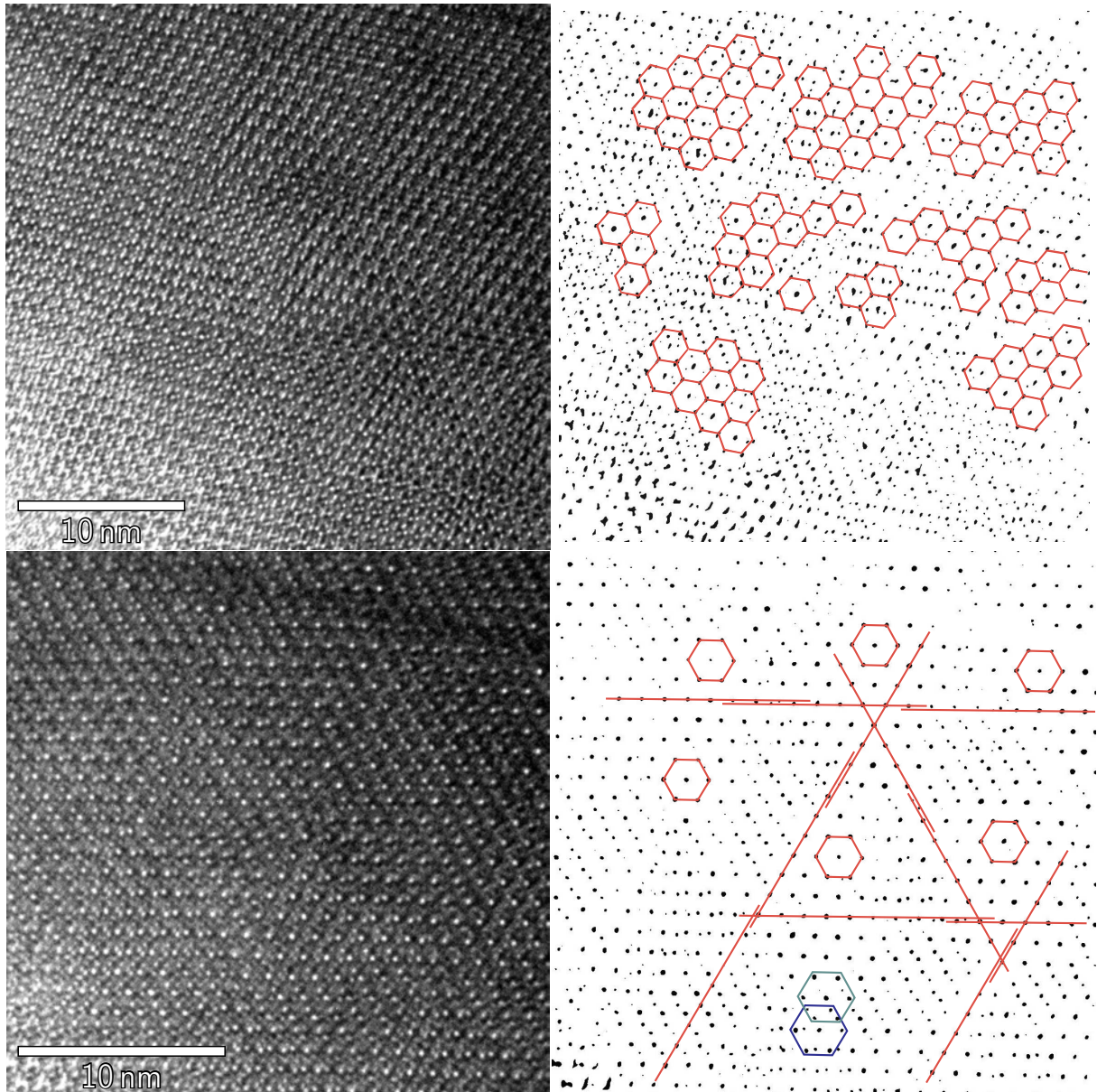


Abb. 217: Dreiecksdomänen in hochaufgelösten transmissionselektronenmikroskopischen Abbildungen des IrZn_3 (sk01). Die Abbildungen sind in Richtung der $[001]$ -Zonenachse aufgenommen und zeigen Projektionen eines einige Nanometer dicken Schichtpakets der Kristallstruktur. Der Abstand der hellsten Kontraste (schwarze Kontraste in den bearbeiteten Aufnahmen) entspricht dem hexagonalen a -Gitterparameter. Die bearbeiteten Aufnahmen illustrieren die Domänenstruktur, in der gitterperiodisch geordnete Bereiche, parallel zueinander verschoben und durch Domänengrenzen voneinander getrennt, vorliegen (zu ähnlichen Befunden bei $1T\text{-TaS}_2$ siehe [707,708]).

davon parallel verschoben sind. Daraus folgt unter anderem, daß die exakte Seitenlänge einer einzelnen Domäne, ausgedrückt durch den Gitterparameter a' , nicht exakt einem Vielfachen der Gitterkonstante a des IrZn_3 entspricht, sondern nur im Mittel etwa $a' \approx 10a$ gilt. Die beschriebene Vorgehensweise ermöglicht eine direkte Visualisierung der inkommensurabel modulierten Dreiecksdomänenstruktur des IrZn_3 in den HRTEM-Abbildungen von Abb. 217.¹²⁸

¹²⁸Eine vergleichbar direkte, alternative Methode zur quantitativen Bestimmung der relativ zu einer Basisstruktur vorhandenen strukturellen Auslenkungen, besteht in der Auswertung der durch inverse Fouriertransformation einer HRTEM-Abbildung erhältlichen *geometrischen Phasen* und der daraus berechenbaren Darstellung der vorliegenden Verzerrungsfelder.^[709–712]

Eine alternative Abbildung der Dreiecksdomänenstruktur zeigt Abb. 218. Hierin sind eine Anzahl von sechs dreieckigen Domänen, die zusammen eine hexagonale Anordnung bilden, farbig hervorgehoben. Die Darstellung ist insoweit schematisch, als der exakte Verlauf der Domänengrenzen, wie Abb. 217 bereits zeigte, schwierig nachzuvollziehen ist. Dies hat seine Ursache in mindestens zwei Gründen: Zum einen repräsentieren die HRTEM-Abbildungen *projizierte Ausschnitte* aus der Realstruktur des IrZn_3 , ein gegenseitiger Versatz der Domänen und damit eine Überlagerung von Strukturinformationen, die aus unterschiedlichen Tiefen der durchstrahlten Probe stammen, kann dadurch kaum vermieden werden. Zum anderen sind die Domänengrenzen für sich betrachtet, bedingt durch die (später festgestellte) Inkommensurabilität der Modulation, selbst nicht gitterperiodisch angeordnet. Ihr genauer Verlauf sowie ihre laterale räumliche Ausdehnung sind ihrerseits ortsabhängige Funktionen der inkommensurablen Modulation.^[703]

Zur Erzeugung der FFT-Abbildung, die als Inset der Abb. 218 beigelegt ist, wurde zunächst derselbe Weg beschritten, wie bei der in Abb. 217 gezeigten Visualisierung der Domänenstruktur: Nach Bandpass-FFT- und Hochpass-Filterung sowie geeigneter Skalierung der HRTEM-Abbildung wurde das so prozessierte Bild fouriertransformiert. Zur besseren Hervorhebung des Reflexaufspaltungsmusters wurde das erhaltene FFT-Bild invertiert und in seiner Helligkeit und seinem Kontrast soweit angepasst, daß der intensitätsschwache und wenig strukturierte Hintergrund vollständig ausgeblendet ist. Die vorgenommene Korrektur erfasste so auch alle eventuell vorhandenen Abbrucheffekte, die sich aus einer endlichen Fourier-Summation ergeben.

Die Fouriertransformierte der hochaufgelösten Dreiecksdomänenstruktur zeigt ein charakteristisches Reflexaufspaltungsmuster, in dem sowohl die strenge, aber endliche Translationsperiodizität innerhalb der kommensurablen Domänen, als auch die annähernd gültige zwischen den Domänen zum Ausdruck kommt. Qualitativ gleichartige Reflexaufspaltungen beobachtet man auch in der Feinbereichselektronenbeugung derselben Probe (Abb. 219)

20.2 Zur Phänomenologie von Dreiecksdomänenstrukturen

Vorbemerkungen Im folgenden wird eine zunächst schematische Beschreibung der in Abb. 217 und 218 gezeigten Dreiecksdomänenstruktur entwickelt. Dies dient dazu ein qualitatives Verständnis des Phänomens zu gewinnen und eine Begriffsklärung vorzunehmen. Anschließend erfolgt eine erste strukturechemische Einordnung des Phänomens anhand theoretischer und experimenteller Studien an artverwandten Systemen. Schließlich gelangt man hierüber zu einer qualitativen Erklärung der Ursachen und notwendigen Ranbedingungen, die an das Auftreten einer Dreiecksdomänenstruktur geknüpft sind.

20.2.1 Geometrische Modellierung

Geometrische Idealkonstruktion Bevor Aussagen zur real vorliegenden Dreiecksdomänenstruktur getroffen werden, wird ein idealisierter Fall betrachtet. Die idealisierte Form der Dreiecksdomänenstruktur stellt ein Beispiel für eine hierarchische Strukturierung der Materie auf unterschiedlichen Längenskalen dar.

Zur geometrischen Beschreibung bedarf es im gewählten Beispiel vier, hierarchisch aufeinander aufbauender Längenskalen, repräsentiert durch die hexagonalen Gitterparameter $a < a' < A < A'$, deren Bedeutung im folgenden Schema erläutert ist:

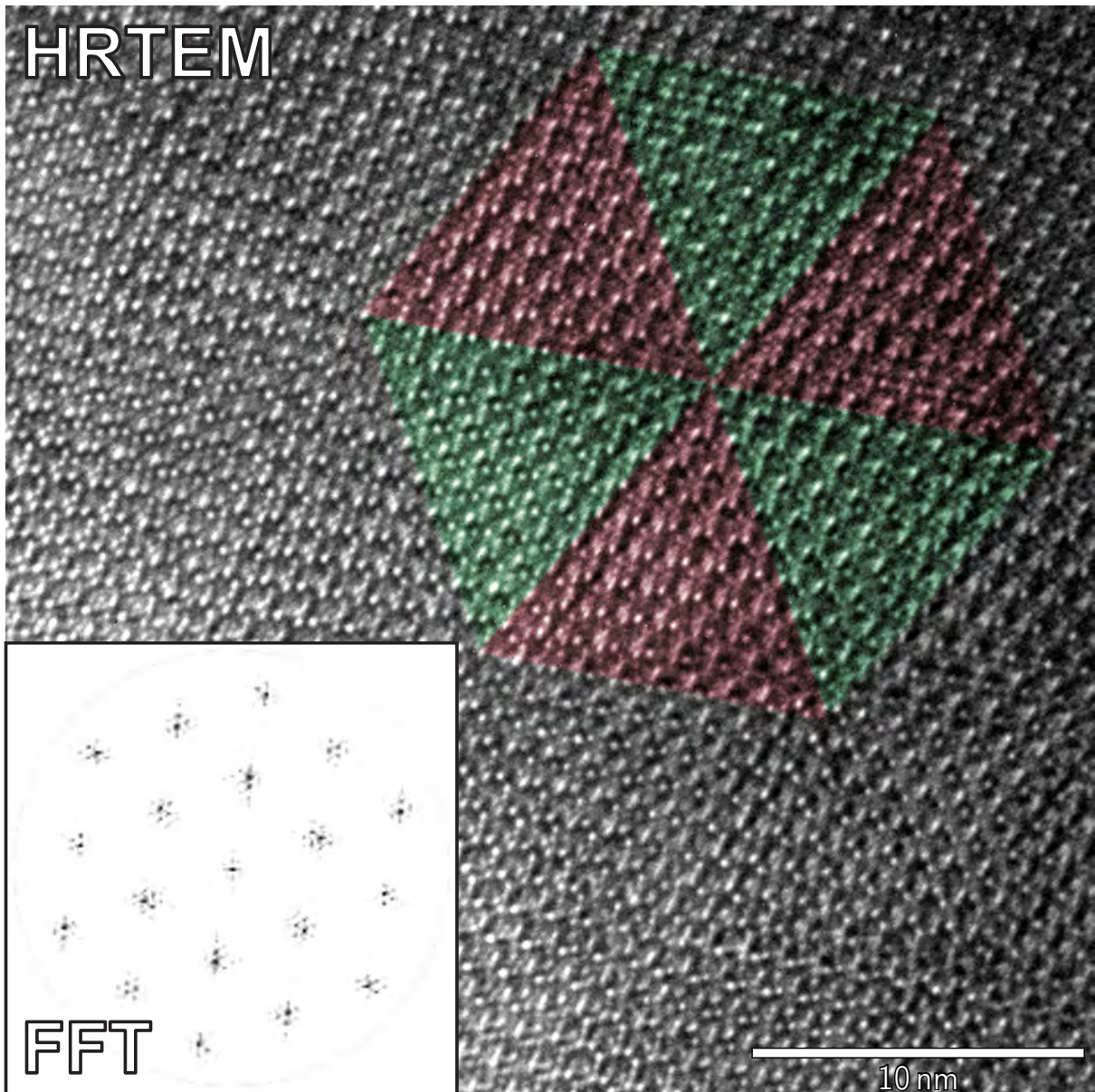


Abb. 218: Abbildung der Dreiecksdomänenstruktur in HRTEM- und FFT-HRTEM-Abbildungen des IrZn_3 (Probe sk01). Ein Sechseck aus einzelnen Dreiecksdomänen ist in exemplarischer Weise farbig hervorgehoben. Innerhalb der farbig markierten Bereiche sind die Domänen, erkennbar an der regelmäßigen Anordnung der hellen Kontraste, kommensurabel ausgeordnet. Aufgrund der Inkommensurabilität der Struktur und der daraus resultierenden, räumlich variierenden Ausdehnung der Domänengrenzen, sowie der unvermeidbaren Überlappung unterschiedlicher Domänen in Projektionsrichtung entspricht der Verlauf der Domänengrenzen nicht exakt den Grenzen der farbig dargestellten Ausschnitte. Der Ausschnitt zeigt die Fouriertransformierte der Hochauflösungsabbildung und die darin auftretenden, für die Dreiecksdomänenstruktur charakteristischen Reflexaufspaltungen.

	Parameter	Bedeutung (= durch den Parameter definierte Struktur)
Hierarchie	$A' = f_{\Delta} A$	gitterperiodisch angeordnete Dreiecksdomänen = „idealisierte Realstruktur“
	$A = N_{\Delta} a'$	einzelne Dreiecksdomäne mit kommensurabler Überstruktur
	$a' = \sqrt{T} a$	kommensurable Überstruktur
	a	Basisstruktur

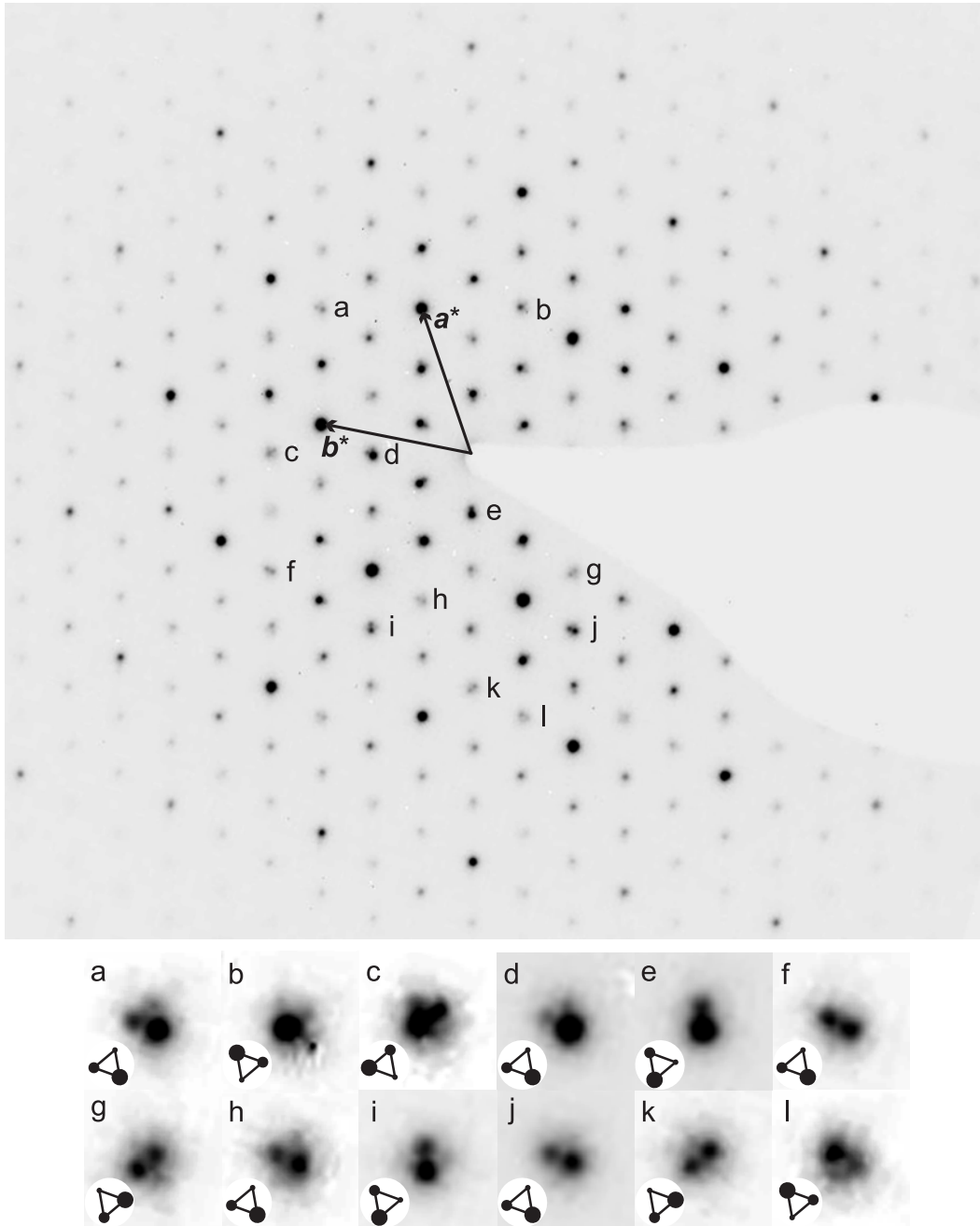


Abb. 219: Feinbereichselektronenbeugungsbild (SAED) des IrZn₃ in Zonenachsenorientierung [001] (WHSK01). Die Intensitätsverteilung entspricht der einer siebenfachen hexagonalen Überstruktur. Die „Überstrukturreflexe“ sind aufgrund der zweidimensionalen, inkommensurablen Modulation der Struktur in mehrere Satellitenreflexe (ideal: Reflextripel) aufgespalten. Die Reflexprofile von zwölf ausgesuchten Reflexen (a–l) sind als Ausschnittsvergrößerungen, überwiegend kontrastverstärkt, wiedergegeben. Unter der Annahme, daß es sich jeweils um ein Tripel von nahe beieinanderliegenden Satellitenreflexen handelt, wurde dessen relative Orientierung bestimmt, welche jeweils in der linken unteren Ecke schematisch dargestellt ist.

Jede Stufe der Hierarchie verbindet also ein dazugehöriger Skalierungsfaktor,¹²⁹ drei im Ganzen (f_{Δ} , N_{Δ} und \sqrt{T}) so daß insgesamt

$$A' = f_{\Delta} N_{\Delta} \sqrt{T} a \quad (20.2.1)$$

¹²⁹Im weiteren Sinn sind die unterschiedlichen Stufen der Hierarchie aus dem hexagonalen Basisgitter durch drei aufeinanderfolgende Skalierungen *und* Rotationen darstellbar. Jedes hexagonale Gitter einer Stufe ist ein Untergitter zu dem der vorhergehenden. Die Eckpunkte der Elementarzelle der Dreiecksdomänenstruktur sind Gitterpunkte des Basisgitters. Es handelt sich also um eine Folge von Koinzidenzgittern.

gilt. Der Faktor \sqrt{T} stellt die Zellvergrößerung beim Schritt von der Basis- zur kommensurablen Überstruktur dar; im konkreten Fall gilt also $T = 7$. Das ganzzahlige Vielfache N_Δ der Überstrukturgitterkonstanten a' ist identisch zur Kantenlänge A einer Dreiecksdomäne; im konkreten Fall wird also $N_\Delta = 10$ angenommen (gitterperiodische Näherung). Der dritte Faktor f_Δ resultiert aus der relativen gegenseitigen Versetzung s/A der Dreiecksdomänen¹³⁰ und ergibt sich zu

$$f_\Delta = \frac{A'}{A} = \sqrt{3\left(\frac{s}{A}\right)^2 + 1}. \quad (20.2.2)$$

Zur Herleitung von Gl. (20.2.2) bedient man sich des Umstandes, daß das Verhältnis der Dreiecks-Kantenlängen dem Verhältnis der Dreiecks-Umkreisradien entspricht,

$$\frac{A'}{A} = \frac{r'}{r}. \quad (20.2.3)$$

Der in Abb. 220 dargestellten geometrischen Konstruktion entnimmt man, daß die Strecken r' , r und s ein rechtwinkliges Dreieck bilden (dies gilt für alle in Betracht zu ziehenden Winkel $0^\circ \leq \phi \leq 60^\circ$) und ferner, daß der Zusammenhang zwischen dem Skalierungsfaktor r'/r und dem Drehwinkel ϕ einfach durch

$$\frac{r'}{r} = \frac{1}{\cos \phi} \quad (20.2.4)$$

gegeben ist. Daraus und mit $r'^2 = r^2 + s^2$ und $r = \text{const.} = A/\sqrt{3}$ lässt sich mit

$$\cos \phi = \frac{1}{\sqrt{3\left(\frac{s}{A}\right)^2 + 1}} = \frac{1}{f_\Delta} \quad (20.2.5)$$

eine Gleichung ableiten, die den Drehwinkel ϕ mit der relativen Verschiebung s/A der Dreiecksdomänen verknüpft. Ein Vergleich von Gl. (20.2.4) und Gl. (20.2.5) liefert schließlich mit

$$\frac{r'}{r} = \sqrt{3\left(\frac{s}{A}\right)^2 + 1} \quad (20.2.6)$$

den in Gl. (20.2.2) dargestellten Zusammenhang zwischen dem Skalierungsfaktor r'/r und der relativen Verschiebung s/A der Dreiecksdomänen.

Aus $\cos \psi = r/r'$ mit $r'^2 = r^2 + s^2$ und $r' = \text{const.} = A/\sqrt{3}$ folgt ein ähnlicher Zusammenhang

$$\cos \psi = \sqrt{1 - 3\left(\frac{s}{A}\right)^2} \quad (20.2.7)$$

für den Fall sich überlagernder Dreiecksdomänen. Abb. 221 zeigt noch einmal die vier möglichen Fälle.

Unabhängig davon, welches Modell man bevorzugt gibt es ausgezeichnete Drehwinkel, für die ein partielles „Einrasten“ in die Periodizität der Basis- bzw. Überstrukturelementarzelle erfolgt. Diese Situation ist in Abb. 220 schematisch durch eine Nonius-Skala angedeutet, die mit zwei Arten von Teilstrichen versehen ist. Die größeren der beiden Teilstriche repräsentieren die Periodizität der Überstruktur, die kleineren die der Basisstruktur. Folglich können für jede Rotation vier Fälle unterschieden werden (Abb. 222).

¹³⁰Mit $s/A = 0$, d.h. ohne gegenseitige Versetzung der Dreiecksdomänen erhält man keine neue, sich von der Überstruktur unterscheidende Struktur. Ähnliches gilt für $s/A \neq 0$ wenn die Bedingung $s/A = n/N_\Delta$ mit $n \leq N_\Delta$ ($n, N_\Delta \in \mathbb{Z}$) erfüllt ist.

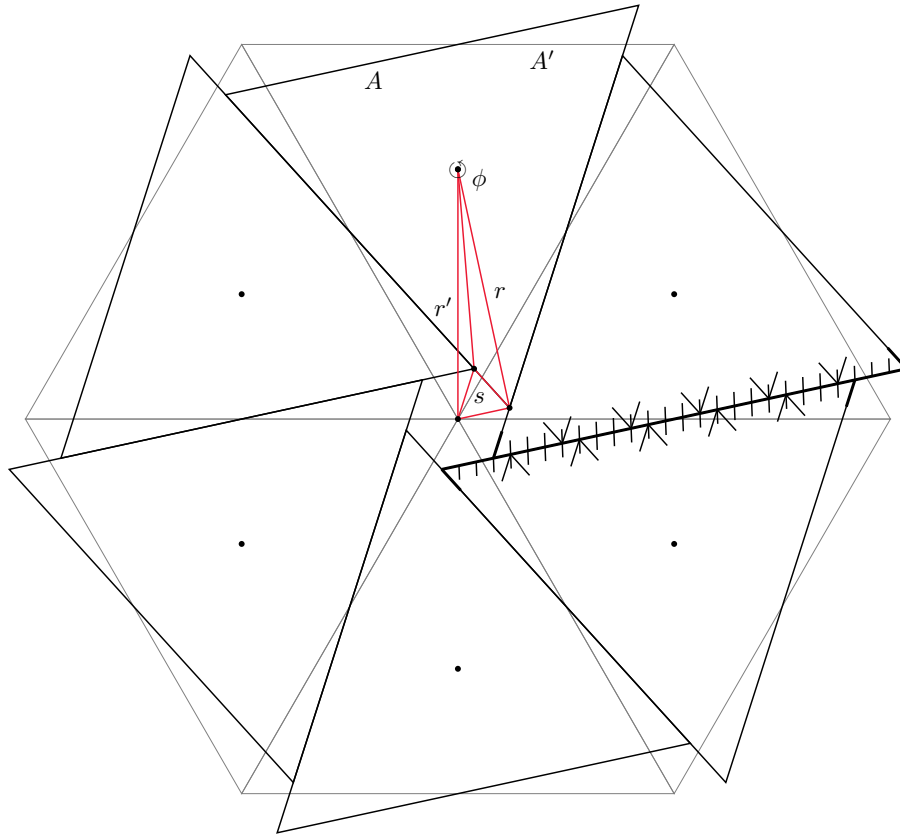


Abb. 220: Geometrische Konstruktion der Dreiecksdomänenstruktur für eine relative Verschiebung $s/A = 1/8$. Der Drehwinkel beträgt dann $\phi \approx 12,217^\circ$ und der Skalierungsfaktor ist $f_\Delta = A'/A = r'/r \approx 1,023$. Für zwei Domänen sind periodische Unterteilungen unterschiedlicher Länge und Orientierung skizziert, die allgemein über Domänengrenzen hinweg parallel verlaufen. Längere Striche symbolisieren die Periodizität der Überstruktur (hier $N_\Delta = 6$); die Grenzflächen zwischen Elementarzellen verlaufen parallel zu denen der Dreiecksdomäne. Dagegen unterscheidet sich die Orientierung der Basisstrukturelementarzelle (hier willkürlich gewählt) gewöhnlich von jener der Überstrukturelementarzelle (ausgenommen Überstrukturen durch reine Skalierungen). Die gewählte Verschiebung von $s/A = 1/8 = 3/24$ erfüllt eine partielle lock-in Bedingung, indem sie ein ganzzahliges Vielfaches des kleinsten Gitterabstandes (hier $1/24 A$) bildet. Dadurch entspricht der Verlauf der Basisgitter an den Grenzflächen der Dreiecksdomänen dem des unverzerrten Zustandes, während die Überstrukturgitter eine Fehlpaarung um $1/24$ der Domänenkantenlänge eingehen und damit überhaupt erst eine diffraktometrisch wahrnehmbare Domänen Grenze bilden.

20.2.2 Fundamentalmodelle

Die vorgestellte geometrische Modellierung einer Dreiecksdomänenstruktur, die in ihrer Beschreibung an die Funktionsweise einer Irisblende erinnert, beschreibt zunächst nur die zugrundeliegenden Prinzipien der hierarchischen Abfolge von Translationsperiodizitäten. Ein gitterperiodisches Modell einer Dreiecksdomänenstruktur kann als Überstruktur einer Überstruktur aufgefasst werden.

Phänomenologisch ähnliche Effekte lassen sich durch die relative Rotation zweier hexagonaler Gitter, mit gleicher oder unterschiedlicher Translationsperiodizität, erreichen. Die hierbei beobachteten Moiré-artigen Effekte führen zu Strukturmotiven, für die, allein durch die gegenseitige Verdrehung und eventuelle unterschiedliche Skalierung der hexagonalen Gitter, eine neue Translationsperiodizität definiert wird. Einige Beispiele hierfür sind in Abb. 223 und der dazugehörigen Tab. 138 versammelt.

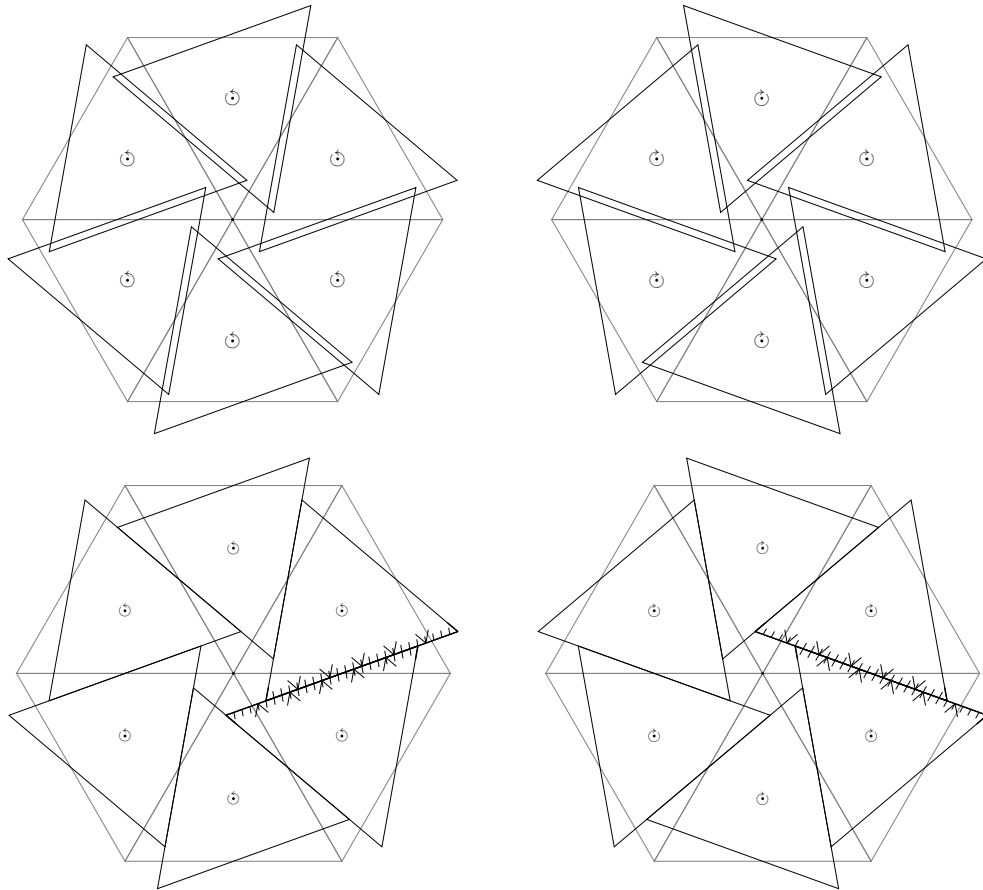


Abb. 221: Chirale Dreiecksdomänenmotive mit und ohne gegenseitiger Überlappung.

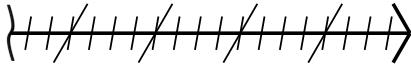
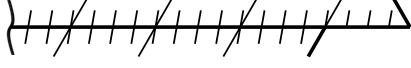
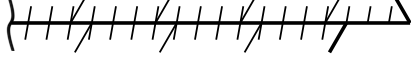
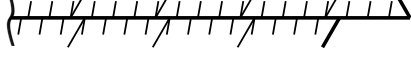
	\Leftarrow lock-in? (Basiss./Übers.)	Beschreibung als ... \rightarrow
	ja/ja	i) Überstruktur ($s = 0$)
	ja/ja	ii) Überstruktur der Überstruktur ($s = n a'$)
	ja/nein	iii) Dreiecksdomänenstruktur ($s = n a$)
	nein/nein	iv) Dreiecksdomänenstruktur ($s \neq n a$)

Abb. 222: Arten der Koinzidenz an den Grenzflächen zweier Dreiecksdomänen. (i) Basis- und Überstruktur-grenzflächen koinzidieren ohne gegenseitige Verschiebung \Rightarrow Überstruktur mit $a' \times a'$ -Metrik; (ii) Basis- und Überstruktur-grenzflächen koinzidieren bei gegenseitiger Verschiebung um ein ganzzahliges Vielfaches der Überstrukturtranslation \Rightarrow Überstruktur mit $A' \times A'$ -Metrik, ohne Dreiecksdomänen; (iii) Nur die Basisgrenzflächen koinzidieren \Rightarrow Überstruktur mit $A' \times A'$ -Metrik, Dreiecksdomänen; (iv) Keine Koinzidenz \Rightarrow Überstruktur mit $A' \times A'$ -Metrik, Dreiecksdomänen, Aufspaltung auch der Basisreflexe im Beugungsdiagramm. Alle Strukturen sind innerhalb der Domänen kommensurabel geordnet und darüber hinaus translationsperiodisch. Bei vorliegender Inkommensurabilität bestimmt diese den genauen Verlauf der Domänengrenzen und ihre wie der Domänen räumliche Ausdehnung.

Hierbei wird klar, daß es sich im Grunde um eine Fragestellung aus dem Bereich der Gitter-Untergitter-(Gruppe-Untergruppe-)Beziehungen bzw. der Koinzidenzgitter handelt.

Die in Abb. 223 dargestellten Moiré Muster, die sich aus der Überlagerung zweier hexagonaler Gitter ergeben, zeigen eindrucksvoll wie sich komplexe räumliche Muster bereits dadurch ergeben können, daß die relative Orientierung zweier kongruenter Substrukturen (in diesem Fall der hexagonalen Gitter) verändert wird.

Tab. 138: Legende zu den in Abb. 223 gezeigten Moiré-Mustern.

Abb. 223	$\tau = a_{\text{blau}}/a_{\text{rot}}$	$\phi/^\circ$	Besonderheit
A	1	3	Moiré-Muster aus hexagonalen Domänen (groß)
B	1	7	Moiré-Muster aus hexagonalen Domänen (mittel)
C	1	12	Moiré-Muster aus hexagonalen Domänen (klein)
D	1	21,787	$\sqrt{7}$ -Zwillingsgitter
E	1	30	\mathbb{Z} -Modul mit dodekagonaler Symmetrie, aperiodisch; vgl. [666]
F	1	38,213	$\sqrt{7}$ -Zwillingsgitter, Spiegelbild zu D
G	1,2	0	Dreiecksdomänen in achiraler Anordnung
H	1,2	3	Dreiecksdomänen in chiraler Anordnung
I	$\sqrt{3}/2$	30	wie E, hexagonale Symmetrie, gitterperiodisch

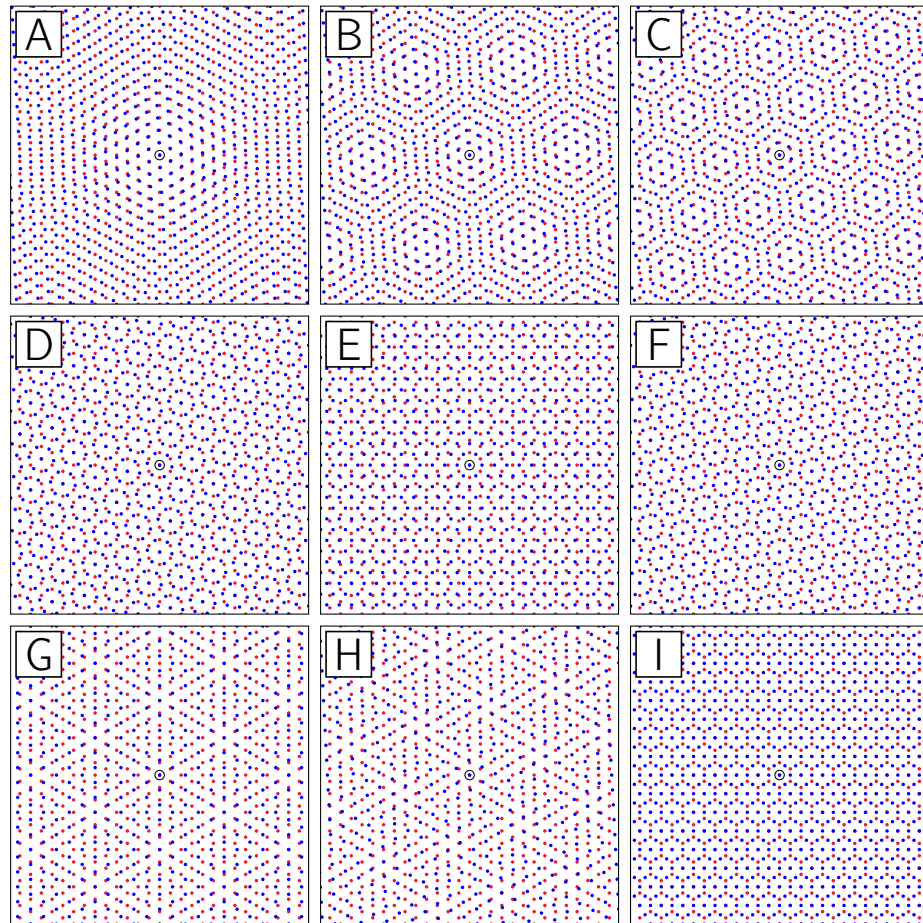


Abb. 223: Moiré-Muster aus der Überlagerung zweier hexagonaler Gitter. Einem ortsfesten Gitter (rot markierte Gitterpunkte, Gitterparameter a_r) ist jeweils ein zweites hexagonales Gitter (blau markierte Gitterpunkte, Gitterparameter a_b) überlagert, das gegenüber dem ersten Gitter um einen Winkel ϕ rotiert (alle Bilder) und zum Teil auch skaliert (Bilder G bis I) ist. Der Punkt, in dem beide Gitter koinzidieren ist umrandet. Weitere Einzelheiten und Anmerkungen gibt Tab. 138.

Darüber hinaus entstehen weitere komplexe räumliche Muster durch Einbeziehung der relativen Längenskalen (Translationsperiodizitäten) der Gitter. Für spezielle Werte dieser Parameter (Rotationswinkel ϕ , Skalierungsfaktor τ) erhält man Zwillings- und Domänenstrukturen, die den im Fall des IrZn_3 beobachteten Strukturen stark ähneln.¹³¹

20.2.3 Interpretation der Dreiecksdomänen als Antiphasendomänen

Eine gitterperiodisch idealisierte Dreiecksdomänenstruktur des IrZn_3 kann als nicht-konservative Antiphasendomänenstruktur beschrieben werden. In einer Antiphasendomänenstruktur ist der Vektor, der die Partialversetzung und damit eine Translation der ausgeordneten Domänen beschreibt, nicht Teil des Translationsgitters der Struktur. Wenn darüberhinaus an den Domänengrenzen die Zusammensetzung lokal gegenüber der der Domänen verändert ist, spricht man von einer nicht-konservativen Domänengrenze.

¹³¹Betrachtungen dieser Art sind z. B. im Zusammenhang mit der Strukturbildung bei Flüssigkristallen von Bedeutung: Hexagonal kolumnare Phasen chiraler Polymere können bei hinreichend starker chiraler Kopplung einen komplexen, Moiré-artigen Zustand annehmen, in dem Schraubenversetzungen eine honigwabenartige Defektstruktur ausbilden.^[713–715] Bemerkenswerterweise existieren subtile Beziehungen zwischen der Beschreibung flüssigkristalliner und supraleitender Ordnungszustände (siehe *Chiral Smectics*, S. 287–324).

Das Auftreten einer Antiphasendomänenstruktur im Falle des IrZn_3 lässt sich aus dem Auftreten klassengleicher Übergänge im Gruppe-Untergruppe-Stammbaum begründen.^[283] Insbesondere zählen hierzu die elementarzellvergrößernden Schritte $k3$ und $i7$ (der isomorphe Übergang ist als Spezialfall eines klassengleichen Übergangs zu verstehen).

20.3 Vorkommen phänomenologisch ähnlicher Domänenstrukturen

Systeme mit Dreiecksdomänenstrukturen Die Bildung von Dreiecksdomänenstrukturen wird in unterschiedlichen zweidimensionalen Systemen beobachtet, deren Gemeinsamkeit es ist, daß ihnen ein zweidimensionales, hexagonal symmetrisches Potential zugrundeliegt, mit dem sie wechselwirken.

In zwei Dimensionen stellt die hexagonale Anordnung für kugel- und annähernd kugelförmige Teilchen diejenige mit der größten Packungsdichte dar. Für Partikel in einer auf quasi zwei Dimensionen beschränkten Monolage sollte diese Anordnung daher begünstigt sein. Wenn das Adsorbat wie das Substrat gleichermaßen die Anordnung in Form eines hexagonalen Gitters bevorzugen, entscheiden die zwischen Adsorbat und Substrat und innerhalb des Adsorbats vorherrschenden Kräfte über die ausgebildete Struktur. Aus der Feinabstimmung der z. T. konkurrierenden Wechselwirkungen bestimmt sich das resultierende Verhältnis der hexagonalen Gitterparameter. Im kommensurablen Fall besetzen die Teilchen des Adsorbats die Gitterpunkte eines hexagonalen Untergitters, dessen dazugehöriges Basisgitter durch die Packung der Substratpartikel definiert wird. Es handelt sich also um eine zweidimensionale Form des *Frenkel-Kontorova* Modells (vgl. Abb. 226 in Abschnitt 20.4), in der es, für geeignete Wahl der Parameter, ebenso wie im eindimensionalen Fall zu geometrischer Frustration und Inkommensurabilität kommen kann. Zum Teil wird die auftretende geometrische Frustration durch das Auftreten einer Dreiecksdomänenstruktur gelöst. Beispiele hierfür bieten die Abb. 5 und 11 in [699], Abb. 2 und 4 in [698], Abb. 8 in [692], sowie Abb. 8 in [694]. Abb. 11 in [699] zeigt insbesondere das Zustandekommen einer *pinwheel*-Struktur durch Moire-artige Überlagerung zweier unterschiedlich skaliertes hexagonaler Gitter (siehe auch Abb. 223 H).

Phänomenologisch ähnliche zweidimensionale Dreiecksdomänenstrukturen sind für die Cu-reiche γ -Messingphase des Cu-Zn-Systems berichtet,^[12,14,15] außerdem für die inkommensurabel modulierten Phasen von $\text{Au}_{2+x}\text{Cd}_{1-x}$, Zr, 1T-TaS₂ AlPO_4 ^[716] und Quarz (Tab. 139).

Antiphasendomänen Partialversetzungen der beschriebenen Art, bei denen eine Verschiebung von Strukturfragmenten um Bruchteile der Gittervektoren zur Entstehung von translatorisch entkoppelten Bereichen führt, sind unter dem Oberbegriff der *Antiphasendomänen* (auch Inversionsantiphasendomänen, IAPD) bekannt (siehe auch Abschnitt 20.2.3 zur Bedeutung von Antiphasendomänen im Rahmen von Gruppe-Untergruppe Beziehungen). Eine alternative Bezeichnung ist die der langperiodischen Überstrukturen (*long-period superstructures/superlattices*, LPS).

Ein klassisches Beispiel stellt die Kristallstruktur der CuAu II Phase dar, bei der es sich um eine Ordnungsvariante der kubisch flächenzentrierten Kugelpackung handelt, und für die, auf der Grundlage des *Jones*-Modells (vgl. Abschnitt 1.4), eine Abhängigkeit der Domänengröße (Überstrukturperiodizität) von der Valenzelektronenkonzentration beschrieben wurde.^[726]

Tab. 139: Vorkommen zweidimensionaler Dreiecksdomänenstrukturen. Der Nachweis erfolgt in den meisten Fällen anhand der direkten Abbildung der Realstrukturen mit Mitteln der hochaufgelösten Elektronenmikroskopie (HRTEM) in Kombination mit Feinbereichselektronenbeugung (SAED), in einzelnen Fällen auch durch Einkristallstrukturanalyse (X-ray) und Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Struktur, oder auch durch Rastertunnelmikroskopie (STM).

Phase	Methode	Lit.
AlPO ₄	HRTEM/SAED	[716]
Au _{2+x} Cd _{1-x}	X-ray	[717, 718]
Cu ₅ Zn ₈	HRTEM/SAED	[12, 14, 15]
PbCr ₂ S ₄	HRTEM/SAED	[719]
Quarz	HRTEM/SAED	[716]
1T-TaS ₂	HRTEM/SAED	[707, 708]
	X-ray	[703, 720]
	STM	[721–723]
1T ₂ -TaS ₂	SAED, STM	[724]
Zr ₃ Rh ₄	HRTEM/SAED	[258, 725]

Als weiteres Beispiel sind die wegweisenden transmissionselektronenmikroskopischen Arbeiten von *Morton* über die im Cu–Zn-System (und verwandten Systemen) auftretenden, in Beziehung zur Struktur des γ -Messings stehenden IAPD-Strukturen zu nennen.^[11, 12, 14, 15] Diese Studien sind insbesondere deshalb erwähnenswert, weil neben langperiodischen Überstrukturen mit Translationsperiodizitäten von bis zu 16,05 nm,^[11] auch Dreiecksdomänenstrukturen mit Domänenabmessungen in der Größenordnung von 200 nm beschrieben werden,^[14, 15] die auseinander hervorgehen, nebeneinander koexistieren und lokal ineinander übergehen können. Darüberhinaus folgt Morton

^[12]

Von den Dreiecksdomänenstrukturen abzugrenzen sind eindimensionale langperiodische Überstrukturen. Zum Themenkomplex der langperiodischen Überstrukturen und Inversionsantiphase-domänen existiert eine umfangreiche Anzahl von Veröffentlichungen. Von diesen gibt Tab. 140 eine Übersicht über eine Auswahl der im Kontext dieser Arbeit relevant erscheinenden Arbeiten, speziell auch über solche Systeme, in denen zusätzlich trigonale oder hexagonale Domänenstrukturen beschrieben werden.

Es fällt auf, daß es sich bei den vorgestellten Phasen sämtlich um binäre Phasen der Münzmetalle Cu, Ag, Au handelt, in denen das zweite Element die Minoritätskomponente darstellt. Die vorgefundenen ungefähren Zusammensetzungsbereiche entsprechen einfachen Summenformeln vom Typ A_nB mit $n = 2, 3$ oder 4 .

Homologe Reihen von Strukturen mit Dreiecksdomänenstrukturcharakter Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Dreiecksdomänenstrukturen treten zumeist im Zusammenhang mit einer inkommensurablen Modulation auf und die Abbildung der z. T. bis in den Mikrometerbereich reichenden Domänen erfolgt bevorzugt durch direkte mikroskopische Methoden (hochaufgelöste

Tab. 140: Zum Vorkommen eindimensional langperiodischer Überstrukturen (LPS) und zweidimensionaler Antiphasendomänenstrukturen (IAPD) mit vornehmlich trigonaler bzw. hexagonaler Domänenform. Der ungefähre Zusammensetzungsbereich, in dem die Überstrukturen vorgefunden werden, ist durch eine idealisierte Summenformel angegeben.

System	Formel	Typ der Überstruktur	Lit.
Cu–Al	Cu ₃ Al, Cu ₂ Al	LPS, IAPD	[402, 727, 728]
Cu–Pd	Cu ₃ Pd	LPS, IAPD	[729–731]
Cu–Sb	Cu ₄ Sb	IAPD	[732]
Ag–Mg	Ag ₃ Mg	LPS	[733]
Au–Cd	Au ₃ Cd	LPS, IAPD	[734–737]
Au–Mg	Au ₃ Mg	IAPD	[738]
Au–Mn	Au ₄ Mn	LPS, IAPD	[738]
Au–Zn	Au ₃ Zn	LPS	[739]

Transmissionselektronenmikroskopie,^[740] Rastertunnel- bzw. -kraftmikroskopie^[741]). Nur in Ausnahmefällen erfolgt eine atomistische Beschreibung der Domänenstruktur, meist in der Folge einer (3 + 2)-dimensionalen Strukturverfeinerung ([703] gibt hierfür ein ausgezeichnetes Beispiel).

Andererseits gibt es jedoch periodische Kristallstrukturen, die ihrem Charakter nach geeignete Beispiele für Dreiecksdomänenstrukturen abgeben, und dadurch, daß sie auf konventionelle Weise verfeinert und analysiert werden können, eine Vorstellung über die atomistische Struktur, zumindest gitterperiodischer, Domänenstrukturen vermitteln können.

Besonders erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang kristalline Phasen die einer homologen Reihe von Strukturen angehören und sich als *Intergrowth*-Phasen zweier einfacher Grenztypen beschreiben lassen. Beispiele solcher homologen Reihen geben *Kripyakevich*,^[742] und *Parthé*.^[152] Eine zusammenfassende Darstellung geben außerdem die Monographien von *Pearson*,^[42] sowie von *Hyde* und *Andersson*.^[611] Eine Veranschaulichung des Bauprinzips gibt Abb. 224 für den Fall zweidimensional variabler Teilstrukturen.

Die in Abb. 224 abgebildeten Strukturen sind bezüglich ihres Bauprinzips untereinander so ähnlich, daß man sie in einer *homologen Reihe* zusammenfassen kann.¹³² Das Bauprinzip der Dreiecksdomänen in den Kristallstrukturen der in Abb. 224 dargestellten homologen Reihe läßt sich mit Hilfe von Dreieckszahlen

$$T_n = 0 + 1 + 2 + \dots + n = \binom{n+1}{2} = \frac{(n+1)n}{2} = \frac{n^2 + n}{2} \quad (20.3.1)$$

illustrieren, mit

$$T_n = 0, 1, 3, 6, 10, 15, 21, 28, 36, 45, 55, 66, 78, 91, 105, 120, 136, \dots \quad (20.3.2)$$

¹³²Der Fall des Fe₂P ($n = 2$) ist hierbei eingeschränkt zu betrachten, da die Ursprungswahl der Elementarzelle, wie sie für eine Einordnung in die homologe Reihe gewählt werden muß, mit der Symmetrie der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ nicht verträglich ist. Im Gegensatz zum Raumgruppentyp $P\bar{6}m2$ nämlich ist eine Ursprungsverschiebung um $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0)$ keine Symmetrieeoperation des euklidischen Normalisators der Raumgruppe, liefert also keine äquivalente Strukturbeschreibung. Dies ist erst dadurch möglich, daß man einen translationengleichen Übergang vom Index zwei in die Raumgruppe $P\bar{6}$ vornimmt. Hier existiert die Möglichkeit zu einer entsprechenden Ursprungsverschiebung und zur Darstellung der Struktur als Fall $n = 2$ innerhalb der homologen Reihe.

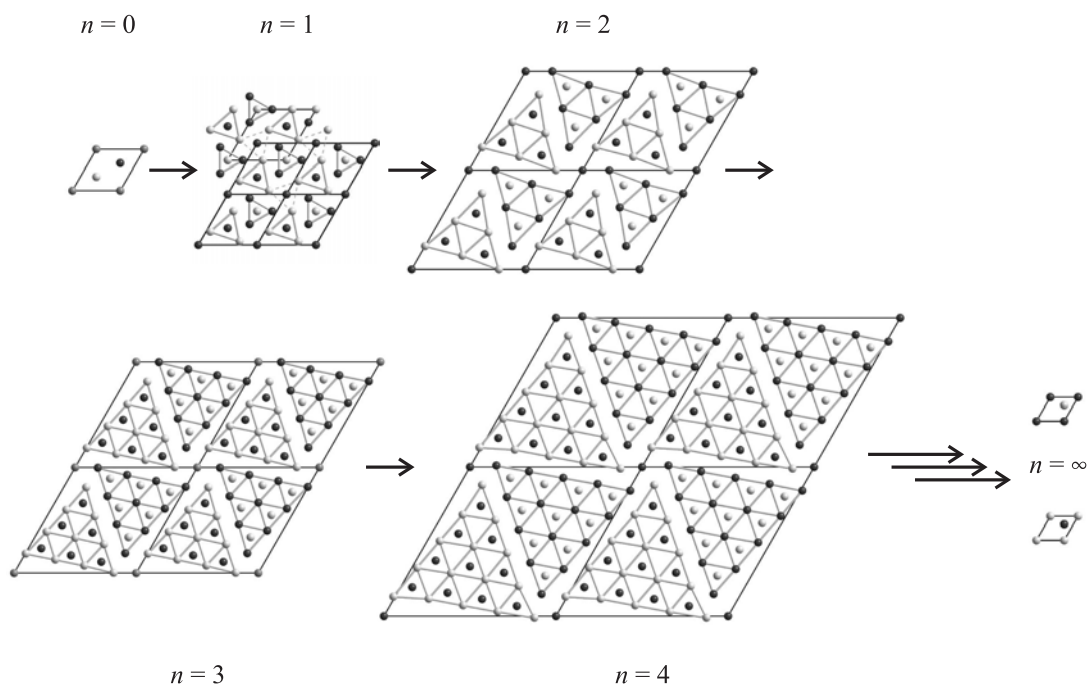


Abb. 224: Bauprinzip und Kristallstrukturen bislang bekannter Vertreter einer homologen Reihe mit der allgemeinen Summenformel $M_{n^2+n+1}M'_{n^2+3n+2}$. AlB_2 ($n = 0$), P_3Fe_6 ($n = 1$), Th_7S_{12} ($n = 2$), $\text{Si}_{13}\text{Rh}_{20}$ ($n = 3$), $\text{As}_{21}(\text{Pd}_{0,1}\text{Nb}_{0,9})_{30}$ ($n = 4$) und WC ($n = \infty$). Die unterschiedliche Färbung der Atome durch Grautöne (dunkel, mittel und hell) symbolisiert eine unterschiedliche Höhe der Atome in der Projektionsrichtung und nicht ihre unterschiedliche chemische Natur. Hell- und dunkelgraue Atomschichten sind um $c/3$ ($n = 0$) bzw. $c/2$ ($n \geq 1$) gegeneinander versetzt, graue Lagen liegen um $c/3$ ($n = 0$) bzw. $c/4$ ($n = 3$) versetzt dazwischen. Dagegen entnimmt man die chemische Natur anhand der dargestellten Verknüpfung: verknüpft sind die Lagen der M' -Atome, während die der M -Atome unverbunden abgebildet sind.

als Repräsentanten. Aus der in Abb. 224 gezeigten Struktur der ersten Reihenglieder entwickelt man den Ansatz

$$M_{1+2T_n}M'_{2T_{n+1}} \quad (20.3.3)$$

und mit Gl. (20.3.1) folgt daraus

$$M_{n^2+n+1}M'_{n^2+3n+2}, \quad (20.3.4)$$

die allgemeine Summenformel der in Abb. 224 gezeigten und in Tab. 141 beschriebenen homologen Reihe. In entsprechender Weise ergibt sich

$$M_{1+2(T_n+T_{n-1})}M'_{2T_{n+1}} \Rightarrow M_{2n^2+1}M'_{n^2+3n+2} \quad (20.3.5)$$

als Formel der in Tab. 142 beschriebenen homologen Reihe.

Die nachfolgenden Tab. 141 und 142 geben einen kurzen Überblick über die strukturell charakterisierten Mitglieder zweier im Hinblick auf die Phasen IrZn , IrZn_2 und IrZn_3 interessanter homologer Reihen von Strukturen.

Die homologe Reihe der allgemeinen Formel $M_{n^2+n+1}M'_{n^2+3n+2}$ (Tab. 141) beschreibt den diskreten Übergang zwischen den Grenzstrukturtypen AlB_2 und WC (entsprechend IrZn_2 im Strukturtyp der ω -Phase und IrZn im LiRh -Typ). Die homologe Reihe der allgemeinen Formel

Tab. 141: Ausgewählte kristallographische Daten der Vertreter der homologen Reihe $M_{n^2+n+1}M'_{n^2+3n+2}$.

n	M : M'	Ausgewählte kristallographische Daten			Lit.
		Vertreter	Raumgruppe (Nr.)	Pearson Symbol	
0	1 : 2	AlB ₂	$P6/m m m$	$hP 3$	[579]
1	3 : 6	P ₃ Fe ₆ = Fe ₂ P	$P\bar{6}2 m$	$hP 9$	[743]
2	7 : 12	Th ₇ S ₁₂	$P6_3/m$	$hP 19$	[744]
3	13 : 20	Si ₁₃ Rh ₂₀	$P6_3/m$	$hP 33$	[745]
4	21 : 30	As ₂₁ (Nb ₂₇ Pd ₃)	$P\bar{6}$	$hP 51$	[746]
⋮	⋮				
∞	1 : 1	WC	$P\bar{6}m 2$	$hP 2$	[747]

$M_{2n^2+1}M'_{n^2+3n+2}$ (Tab. 142) beschreibt in ähnlicher Weise den diskreten Übergang zwischen den Grenzstrukturtypen des NiAs und AlB₂ (und damit, im Prinzip, eher den Fall des IrZn₃ mit vollständig gefüllten trigonalen Prismen, auch wenn diese im NiAs in aufeinanderfolgenden Schichten alternierend besetzt sind).

 Tab. 142: Ausgewählte kristallographische Daten der Vertreter der homologen Reihe $M_{2n^2+1}M'_{n^2+3n+2}$.

n	M : M'	Ausgewählte kristallographische Daten			Lit.
		Vertreter	Raumgruppe (Nr.)	Pearson Symbol	
0	2 : 2	Ni ₂ As ₂ = NiAs	$P6_3/m m c$	$hP 4$	[747, 748]
1	4 : 6	–	–	$hP 10$	
2	10 : 12	(Ni _{0,4} Si _{0,6}) ₁₀ Ce ₁₂	$P6_3/m$	$hP 22$	[749]
3	20 : 20	(Ni _{0,4} Si _{0,6}) ₂₀ Ce ₂₀	$P6_3/m$	$hP 40$	[750]
4	34 : 30	(Ni _{0,23} Si _{0,77}) ₃₄ Ce ₃₀	$P6_3/m$	$hP 64$	[751]
⋮	⋮				
∞	2 : 1	B ₂ Al	$P6/m m m$	$hP 3$	[579]

Den vorgestellten homologen Reihen von Strukturen ist gemein, daß sie im Prinzip die Konstruktion unendlich vieler Strukturen erlauben, die in ihrer chemischen Zusammensetzung zwischen der Zusammensetzung der beiden Grenztypen (hier: 1 : 1 und 1 : 2 bzw. 1 : 1 und 2 : 1) liegen. Obwohl jedem Mitglied eine diskrete chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur zugewiesen wird, ergibt sich auf diese Weise ein Quasikontinuum eng benachbarter Phasen, d. h. ein Beispiel für unendlich anpassbare Strukturen (*infinitely adaptive structures*^[752]).

Eine Übersicht über weitere Strukturen dieser Art und ihre einheitliche Beschreibung in Form homologer Reihen von Strukturen (mit z. T. mehr als fünf strukturell charakterisierten Vertretern) geben [753–756], sowie [42]* (ab S. 537).

20.4 Ursachen und theoretische Beschreibung (inkommensurabel modulierter) Dreiecksdomänenstrukturen

Einleitung Um das Vorkommen inkommensurabel modulierter Strukturen verstehen zu können, ist es hilfreich, sich über die zugrundeliegenden Ursachen klar zu werden.

20.4.1 Geometrische Frustration als Ursache zur Bildung von Dreiecksdomänenstrukturen

Eine mögliche Ursache liegt in der *geometrischen Frustration* eines Systems begründet. Ein solcher Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß sich das Erreichen *eines* energetischen Grundzustandes aufgrund konkurrierender, weil aus gegensätzlichen Randbedingungen erwachsender Kräfte als unmöglich erweist. In der Folge ist der realisierbare Grundzustand energetisch entartet und das System durch eine nicht-verschwindende Entropie am absoluten Nullpunkt der thermodynamischen Temperaturskala, $S \neq 0 \mid_{T=0K}$, gekennzeichnet.

Geometrische Frustration auf Dreiecksgittern Ein klassisches Beispiel stellen magnetische Strukturen dar, deren Atome sich auf einem Dreiecksgitter angeordnet befinden und deren Elektronenspins eine entgegengesetzte Orientierung, entsprechend einer anti-ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen je zwei Spins, einnehmen wollen. Aus trivialen Gründen ist dies, anders als bei gleichgerichteter Spinorientierung (ferromagnetischer Kopplung), unmöglich (Abb. 225).

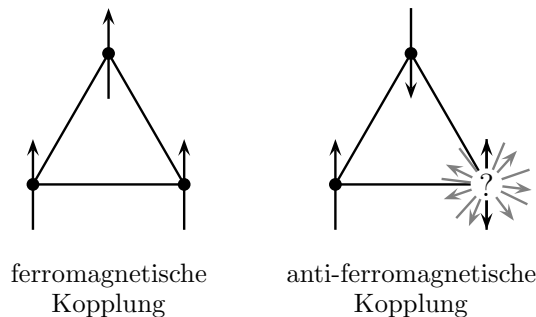


Abb. 225: Auftreten geometrischer Frustration einer anti-ferromagnetisch gekoppelten Spinstruktur auf einem Dreiecksgitter.

Geometrische Frustration eindimensionaler unendlicher Ketten Ebenso können die Atome selbst einer geometrischen Frustration unterliegen, wenn ihre Anordnung durch konkurrierende Kräfte bestimmt wird. Diesen Fall beschreibt in einer einfachen, d.h. einer analytischen Beschreibung zugänglichen Form das von *Frenkel* und *Kontorova* entwickelte eindimensionale Modell¹³³ einer linearen Kette von Atomen in einem sinusoidal modulierten äußeren Potential (Abb. 226), hervorgerufen z.B. durch eine lineare Kette von Atomen einer anderen Sorte.^[757] Wesentliche Kenngrößen des Modells beschreiben die Stärke der interatomaren Rückstellkraft bei Auslenkung der Atome aus ihren Anfangslagen sowie die Stärke der Wechselwirkung zwischen den

¹³³Aufgrund der mehrfach erfolgten „Neuentwicklung“ des Modells ist es z. B. auch als Modell von *Frank* und *Van der Merwe* bekannt.

Atomen der Kette und dem Substrat. Entscheidend für die strukturelle Komplexität des aus der analytischen Behandlung der für das Modell abgeleiteten Bewegungsgleichungen ist dabei das Verhältnis q/p der Periodizitäten von Kette und Potential. Stehen die Periodizitäten in einem solchen Zusammenhang, daß sich die eine als rationales Vielfache der anderen darstellt, existiert die Möglichkeit einer vollständigen Ausordnung; die Strukturen von Kette und Substrat sind zueinander kommensurabel. In dem in Abb. 226 abgebildeten Fall ist das Verhältnis allerdings zu

$$q/p = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = \tau \approx 1,618\,034 \quad (20.4.1)$$

gewählt. Die Größe τ beschreibt das Verhältnis des *goldenen Schnitts*, das Verhältnis q/p ist ein irrationales, die Strukturen von Kette und Substrat stehen in einem inkommensurablen Verhältnis, das keine einfache Ausordnung der Atome mehr gestattet. Eine Konsequenz aus einer solchen Anordnung ist, daß sich bei inkommensurablen q/p -Verhältnis und für eine geeignete Wahl des Verhältnisses $V(x)/k$ ein Zustand erreichen lässt, in dem Kette und Substrat reibungsfrei gegeneinander gleiten können (*pinning-unpinning transition*). Ähnliches wird für inkommensurabel modulierte Ladungsdichtewellen beobachtet. Aufgrund der Inkommensurabilität stellt eine kontinuierliche Verschiebung der Kette gegen das Substratpotential keine Änderung der Gesamtenergie dar; Verschiebungen, die lokal zu einer energetisch ungünstigen Konfiguration führen, führen an anderer Stelle zu lokal günstigen Konfigurationen, in der Summe erfolgt eine vollständige Kompensation beider Effekte.

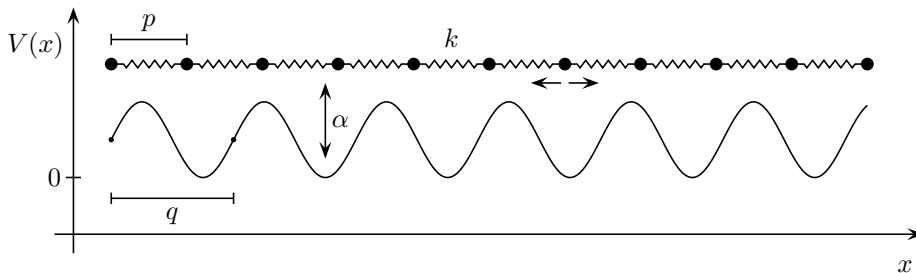


Abb. 226: Eindimensionales *Frenkel-Kontorova*-Modell. Eine lineare Kette äquidistanter, über eine Federkonstante k harmonisch gekoppelter „Atome“ befindet sich im Kraftfeld eines räumlich periodischen, ein „Substrat“ emulierenden Potentials $V(x)$. Die Stärke der Wechselwirkung wird durch eine dimensionslose Kopplungskonstante α beschrieben. Die Periodizität der Kette ist durch die Länge der Strecke zwischen zwei Atomen, p , gegeben, diejenige des Substrates durch die Wellenlänge der sinusoidalen Potentialkurve, q . Deren Verhältnis q/p bestimmt wesentlich die Eigenschaften des Systems, indem es sich um konkurrierende Längenskalen handelt, die im inkommensurablen Fall zu einer geometrischen Frustration Anlaß geben können.

Der Grundzustand des *Frenkel-Kontorova*-Modells ergibt sich in der erweiterten theoretischen Beschreibung durch *Frank* und *Van der Merwe* als eine der Lösungen der eindimensionalen Sinus-Gordon Gleichung (Pendelgleichung). Eine der Lösungen dieser nicht-linearen, partiellen Differentialgleichung beschreibt einen topologischen Defekt (Soliton), der in der physikalischen Interpretation mit der Bildung einer Domänenwand (*domain wall* oder *discommensuration*^[758]) identifiziert werden kann, die in der inkommensurablen Phase auftretende kommensurable Bereiche voneinander trennt.^[759] Der Übergang von der kommensurablen Phase zur inkommensurablen Phase mit Domänenstruktur liegt in der spontanen, d. h. energetisch begünstigten Ausbildung dieser Grenzflächen begründet. Im Gegenzug wird der in der umgekehrten Richtung ablaufende Phasenübergang $c \rightarrow c$ als „Schmelzen“ der Domänenwände beschrieben.^[760]

Im Fall des zweidimensionalen hexagonalen Gitters unterscheidet man Domänenstrukturen, die aus parallel verlaufenden Domänenwänden bestehen (eindimensionale, langperiodische „*striped-type*“ Überstrukturen, $1\mathbf{q}$ -modulierte Phasen), von solchen, in denen sich unter einem Winkel von 60° bzw. 120° schneidende Domänenwände lokal begrenzte Bereiche, Dreiecks- oder Sechsecksdomänen, definieren (zweidimensionale, trigonale bzw. hexagonale Inversionsantiphase-domänen, $3\mathbf{q}$ -modulierte Phasen).^[761]

Die Dichte und die relative Orientierung der Domänenwände bestimmen die Energie der inkommensurablen Phase, wobei die zweidimensionale Domänenstruktur aus entropischen Gründen gegenüber der eindimensionalen begünstigt ist, solange der Durchmesser der Domänen gegenüber dem der Domänenwände hinreichend groß ist. Der entropische Gewinn ergibt sich hierbei aus der Existenz eines zusätzlichen Freiheitsgrades in der zweidimensionalen Domänenstruktur, mit dem Kontraktionen und Dilatationen der Domänen beschrieben werden („*breathing-mode*“), die in energetisch entarteten Zuständen münden. Werden sich überschneidende Domänengrenzen als energetisch ungünstig angesehen und nimmt mit einer Verkleinerung der Domänen die Dichte an Überschneidungen zu, dann wird die parallele Ausrichtung der Domänengrenzen ab einem kritischen Punkt günstiger und eine Umwandlung der Domänenstrukturen kann erfolgen.^[762] Die inkommensurable Domänenstruktur ist somit eine Grundzustandsstruktur.^[80, 763]

Dies scheint sich im Fall des IrZn_3 dadurch zu bestätigen, daß die mittlere Domänengröße mit zunehmendem Zn-Gehalt sinkt und sich schließlich als Nachbarphase die rhomboedrisch verzerrte γ -Messingphase $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ ausbildet, die möglicherweise ähnlich wie die homöotype Phase des Cu–Al-Systems in enger Beziehung zu einer langperiodischen Überstruktur steht.^[402]

Neben dem vorgestellten *Frenkel–Kontorova*-Modell existieren eine Vielzahl weiterer Modelle, die vornehmlich dazu entwickelt wurden, ein Verständnis komplexer Phänomene auf möglichst einfacher theoretischer Grundlage zu erreichen. Es handelt sich in diesem Sinne um Minimalmodelle, die mit möglichst wenigen wählbaren Parametern bereits das erwartete Phänomen zeigen und die im Idealfall in analytischer Form darstellbar sind. Ein Modell, welches in der Lage ist, Phasenübergänge zwischen fehlgeordneten und geordneten kommensurablen und inkommensurablen Phasen zu modellieren, ist das DIFFOUR-Modell^[764] (siehe Abschnitt 20.4.2).

Geometrische Frustration zweidimensional unendlicher Schichten Im Falle der inkommensurabel modulierten Phase des $1T\text{-TaS}_2$ wirkt sich die Modulation in der Weise aus, daß eine zuvor homogene Verteilung $V_=(d_{\text{Ta-Ta}})$ in zwei homogene Verteilungen, eine mit kürzeren und eine mit längeren Abständen, $V_<$ und $V_>$, aufgespalten wird.

$$V_<(d_{\text{Ta-Ta}}) \longleftarrow V_=(d_{\text{Ta-Ta}}) \longrightarrow V_>(d_{\text{Ta-Ta}}) \quad (20.4.2)$$

Die mit der Verzerrung einhergehende elektronische Zustandsänderung führt zur Stabilisierung der Struktur in einen energetisch günstiger liegenden elektronischen Grundzustand; die niedrigersymmetrische, verzerrte Struktur ist energetisch stabiler als die höhersymmetrische, unverzerrte Struktur. Beispiele, in denen eine aufgrund einer energetischen Entartung ermöglichte elektronische Instabilität zu einer Verzerrung der Struktur führen, sind der bei nulldimensionalen Komplexverbindungen beobachtete *Jahn–Teller* Effekt und die *Peierls*-Verzerrung einer hypothetischen, eindimensional unendlichen Kette aus linear und äquidistant angeordneten Wasserstoffatomen. Beide Phänomene sind Ausdruck einer Anpassung der Symmetrie einer aus Atomen

bestehenden Molekül- oder Kristallstruktur an die Symmetrie des Grundzustandes ihrer Elektronenstruktur. Im vorliegenden Fall kann man im Analogieschluß von einer zweidimensionalen *Peierls*-Verzerrung sprechen. Abb. 227 illustriert eine solche zweidimensionale Verzerrung, die zwanglos zu einer - noch kommensurablen - Überstruktur mit hexagonaler ($\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a$)-Metrik führt. Der Mechanismus weist hierbei deutliche Ähnlichkeit zu einer zweidimensionalen Formulierung des *Frenkel-Kontorova*-Modells auf. Im inkommensurablen Fall variiert schließlich die Größe und relative Verteilung von Bereichen mit unterscheidbarer, aber innerhalb der Domänen homogener, Abstandsverteilung entsprechend der mit der Ladungsdichtewelle gekoppelten Elektronendichteverteilung.

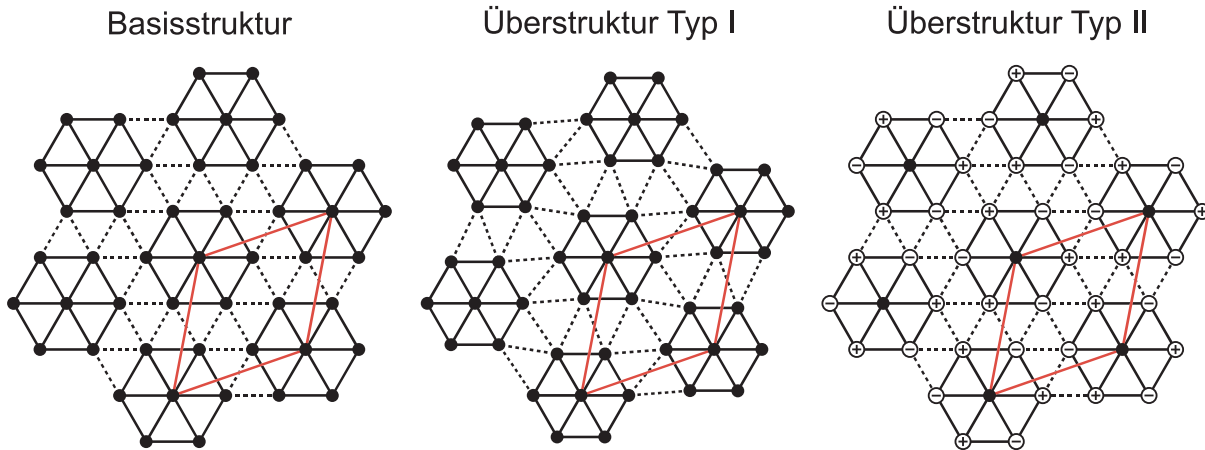


Abb. 227: Eine Clusterung von sieben Ir-Atomen auf einem hexagonalen Gitter (links) führt zwanglos zu der beobachteten Überstruktur des IrZn_3 , ganz analog wie dies in der Struktur des $1T\text{-TaS}_2$ für einen Ta-Cluster aus 13 Atomen zu beobachten ist.^[703] Der Einfluß einer Ladungsdichtewelle bestünde im kommensurablen Fall darin, einen Teil der interatomaren Abstände $d_{\text{Ir-Ir}}$ zu vergrößern, zugunsten der Verringerung der Abstände eines anderen Teils. Im rechten Bild ist dies durch eine Verkürzung der *intramolekularen* Abstände innerhalb jedes Clusters auf 90% ihrer ursprünglichen Länge (durchgezogene Linien) und entsprechender Verlängerung der *intermolekularen* Abstände zwischen benachbarten Clustern (gestrichelte Linien) dargestellt.

Abb. 227 zeigt, daß die Ausbildung einer kommensurablen Überstruktur mehrere Ursachen haben kann. Eine Überstruktur kann sich ausbilden,

- (i) als Folge einer Defektbildung – die periodische Anordnung der Defekte innerhalb einer Schicht (z. B. der primären Netze des IrZn_3) definiert die Metrik der Überstrukturelementarzelle;
- (ii) als Folge einer chemischen Ausordnung – die unterschiedliche Dekoration der Lagen innerhalb einer Schicht (z. B. der sekundären Netze des IrZn_3) durch Atome verschiedener Sorte bricht die höhere Symmetrie der Mittelwertstruktur;
- (iii) als Folge einer Clusterung in der **ab**-Ebene (wie im Fall des $1T\text{-TaS}_2$, Abb. 227 mitte);
- (iv) als Folge einer alternierenden Verschiebung von Strukturmotiven einer hexagonalen Stabpackung entlang der **c**-Achse (wie im Fall des Au_7In_3).

Die beschriebenen Fälle sind als Grenzfälle zu verstehen, was nicht ausschließen soll, daß es in der realen Struktur nicht zu einer Kombination derselben kommen könnte. Im Falle des IrZn_3 sind vor allem die ersten beiden Fälle zu beobachten, der Anteil der letzten beiden Fälle ist dagegen gering (aber nicht Null).

Schlußfolgerung *Geometrische Frustration* als Ausdruck einer nicht auflösbaren *Koexistenz konkurrierender Kräfte* ist eine der möglichen Ursachen für die Ausbildung einer displaziv modulierten Struktur und bestimmt wesentlich deren Eigenschaften. So erklärt sich aus der subtilen Interdependenz der systemdefinierenden Parameter die zu beobachtende Variabilität des Modulationsvektors infolge der Anpassung an veränderte äußere Zustandsvariablen, wie Temperatur, Druck oder Zusammensetzung. In sehr viel allgemeinerem Sinne schließlich ist geometrische Frustration, ob von statischer oder dynamischer Natur, als Ausgangs- und Anknüpfungspunkt für die Diskussion und Interpretation *struktureller Komplexität* (vgl. 3) aufzufassen.^[765]

20.4.2 Theorie der Dreiecksdomänenstrukturen

Bei der theoretischen Behandlung von Dreiecksdomänenstrukturen sind Beiträge zu speziellen Phasen oder Substanzklassen von solchen Arbeiten zu unterscheiden, die verallgemeinerbare grundlegende Modelle entwickeln und untersuchen. Von den untersuchten Systemen erscheinen vor allem die Interkalations-/Monolagenabsorptionsphasen des Graphits mit Alkalimetallen/Edelgasen, sowie die zweidimensional inkommensurabel modulierten Phasen von Quarz, AlPO_4 und $1T\text{-TaS}_2$ im Rahmen dieser Arbeit interessant. Besondere Aufmerksamkeit verdienen auch die zweidimensional inkommensurabel modulierte Phase Zr_3Rh_4 (aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zur Struktur des IrZn_3), sowie die Dreiecksdomänenstruktur der γ -Messingphase im Cu-Zn-System, das als prototypisch für *Hume-Rothery* Phasen betrachtet wird.

Die Ergebnisse zur zweidimensional inkommensurabel modulierten Phase $1T\text{-TaS}_2$ werden im Abschnitt 21 noch ausführlicher dargestellt, deshalb sei an dieser Stelle nur auf einige Arbeiten verwiesen, in denen die Dreiecksdomänenstruktur transmissionselektronenmikroskopisch nachgewiesen bzw. auf Grundlage empirischer Daten modelliert wird, wobei sich ähnliche Resultate ergeben, wie in Abb. 217 dargestellt.^[707, 708] Hier, wie im Falle der Dreiecksdomänenstrukturen in graphitischen Systemen,^[766] beobachtet man jeweils geordnete Domänen, denen eine Modulation von Domänengrenzen (*discommensurations*) überlagert ist, was zu Moiré-artigen Mustern führt. Hier, wie dort, kommt es zu Phasenübergängen zwischen der inkommensurablen und benachbarten kommensurablen Phasen, z. T. infolge einer elektronischen Ausdifferenzierung in Form einer Ladungsdichtewelle.^[767] Die relative Orientierung der Domänen zu einer angenommenen Basissstruktur ist dabei empfindlich abhängig von Kopplungsstärke der Wechselwirkung (im Bild eines *Frenkel-Kontorova*-Modells) und charakteristisch für den Grundzustand des Systems.^[768, 769]

Die Dreiecksdomänenstruktur des Quarz (des AlPO_4) ist aus mehreren Gründen von Interesse: zum einen handelt sich um das Beispiel einer Phase mit hexagonal primitiv kristallisierenden, chiralen kommensurablen Strukturen (wie im Falle des IrZn_3), zum anderen stellt Quarz das wohl bestuntersuchte System in dieser Hinsicht dar und schließlich ist die inkommensurable Phase auch deshalb faszinierend, weil sie infolge der Phasenumwandlung der Hoch- in die Raumtemperaturmodifikation auftritt, und zwar in einem Temperaturbereich von nur etwa $1,3^\circ\text{C}$ (3°C im Falle des AlPO_4). Die Domänenstruktur wird daher, im Rahmen der bekannten Phasenumwandlung, als Zwillingsstruktur interpretiert, die Domänen sind Zwillingsdomänen einer Zwillingsbildung nach dem Dauphinéer Gesetz. Eine Übersicht über die experimentellen Befunde gibt [676], die theoretische Beschreibung der Domänenstruktur, die so eventuell direkt auf den Fall des IrZn_3 übertragbar sein könnte, liefert [770].

Die Dreiecksdomänenstruktur des Zr_3Rh_4 erscheint im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung, weil es sich bei der kommensurablen Kristallstruktur vom Pu_3Pd_4 -Typ um eine eng mit IrZn_3 verwandte Struktur handelt, die sich ebenfalls als Überstrukturvariante mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a)$ -Metrik beschreiben läßt (allerdings davon abweichend mit rhomboedrischer Symmetrie, Raumgruppe: $R\bar{3}$ (Nr. 148), *Pearson*-Symbol $hR42$ und insbesondere $c' = 2c$).^[725, 771] Das inkommensurabel modulierte Zr_3Rh_4 besitzt zudem eine Beziehung zur äquimolar zusammengesetzten ZrRh Phase vom CsCl -Typ (über das Beugungsbild)^[725] und läßt sich auch formal in Beziehung zu einer kubisch innenzentrierten Atomanordnung setzen (d. h. im Realraum; vgl. Abb. 2 und 3 in [772]).

Die Dreiecksdomänenstruktur des γ -Messings $\gamma\text{-Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$, die in einem engen Zusammensetzungsbereich von $0,586 < x < 0,600$ existiert, vereinigt vermutlich wesentliche Eigenschaften der beiden zuvor vorgestellten Fälle des Quarz und Zr_3Rh_4 . Die theoretische Beschreibung der Domänenstruktur legt außerdem direkte Bezüge zur ω -Phase nahe, insofern dieselbe TA_2 Phonon-Mode an der Ausbildung sowohl der γ -Messing- wie der ω -Phase beteiligt ist.^[403]

Schließlich existieren verschiedene theoretische Ansätze und Modelle, die zur Ausbildung einer Dreiecksdomänenstruktur führen. Beispiele hierfür geben Untersuchungen mit dem DIFFOUR-Modell (*discrete frustrated ϕ^4 Modell*)^[773, 774], dem ANNNI-Modell (*axial next-nearest neighbour Ising Modell*)^[775] oder zweidimensionalen Varianten des *Frenkel–Kontorova*-Modells.^[759, 776] Mit Hilfe von Moleküldynamiksimulationen lassen sich unter anderem Phasenumwandlungen vom Typ kommensurabel-zu-inkommensurabel beschreiben.^[777] Als ein entscheidender Faktor zur Ausbildung einer Dreiecksdomänenstruktur wird dabei die Frustration (am Beispiel von Spins) auf einem Dreiecksgitter gesehen,^[778] sowie kompetitive Wechselwirkungen (die neben dem zugrundegelegten Gitter den eigentlichen Anlaß zur Frustration geben).^[763] Schließlich sei angemerkt, daß allein zahlentheoretische Beschreibungen des Dreiecksgitters (über die komplexen *Eisenstein*-Zahlen) die Modellierung von Domänenstrukturen erlauben,^[779, 780] namentlich über die Kettenbruchdarstellung komplexer Zahlen (nach *Hurwitz*^[781, 782]).

20.5 Zur strukturellen Basis der Dreiecksdomänenstruktur des IrZn_3

Nachdem eine strukturelle Anbindung und Einordnung der an IrZn_3 beobachteten Realstrukturphänomene erfolgt ist, wird im folgenden versucht, auf der Grundlage des kommensurablen Strukturmodells des IrZn_3 , strukturelle Belege für die Bildung einer Antiphasen-Dreiecksdomänenstruktur zu finden. Hierbei weist die Ableitung der möglichen Partialversetzungen den Weg zur Entwicklung eines schematischen Modells, das die wesentlichen Phänomene in den Hochauflösungs- und Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen des IrZn_3 zu erklären vermag.

20.5.1 Partialversetzungen in der Struktur des IrZn_3

Vorbemerkung Die in hochaufgelösten transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen beobachtete Domänenstruktur des IrZn_3 (Abschnitt 20.1) kann, auf der Grundlage des kommensurablen Strukturmodells, auf lokaler Ebene als Folge von Partialversetzungen gedeutet werden. Den elektronenmikroskopischen Nachweis der einzelnen Partialversetzungen geben die in Abb. 228 abgebildeten Hochauflösungsaufnahmen des IrZn_3 .

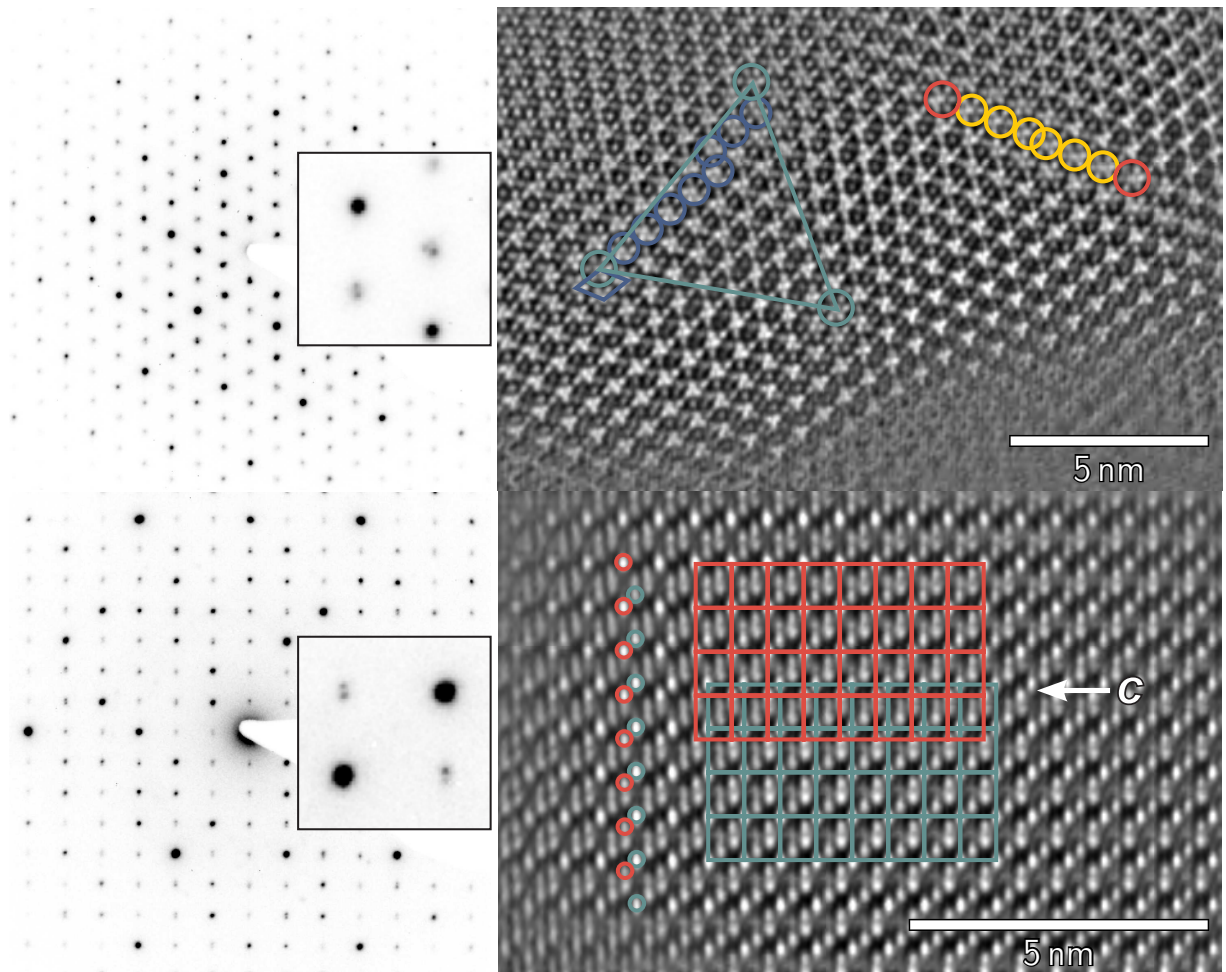


Abb. 228: Transmissionselektronenmikroskopische Abbildung von Partialversetzungen in der Kristallstruktur des IrZn_3 (sk01). Abgebildet sind Elektronenbeugungs- (links) und Hochauflösungsaufnahmen (rechts) für Zonenachsenorientierungen $[001]$ (oben) und $[100]$ (unten). Weitere Erläuterungen im Text.

In der Hochauflösungsaufnahme längs $[001]$ (oben rechts) lassen sich als herausstechendes Strukturmotiv zentrierte Sechsecke aus sieben hellen Kontrasten erkennen. Das Motiv scheint sich in der Anordnung eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters zu wiederholen. Die hexagonale Anordnung der Kontraste innerhalb eines zentrierten Sechsecks variiert jedoch als Funktion des Ortes. Beginnt man z. B. bei den rot eingekreisten, in sich relativ symmetrisch angeordneten Kontrasten und setzt die Markierung in entgegengesetzte Richtungen aufeinander zuführend fort (gelbe Kreise), beobachtet man eine Überlagerung der Kreise, was einer Partialversetzung der Struktur in der ab -Ebene entspricht. Annähernd gleichartige hexagonale Anordnungen (grüne Kreise) kehren in annähernd regelmäßigen Abständen wieder, so daß neben der Basiszelle des hexagonalen Gitters (blau) z. B. die Elementarzelle eines hexagonalen Untergitters vom Index ≈ 67 konstruiert werden kann. Der wahre Untergitterindex ist hierbei aufgrund der auftretenden Partialversetzungen (blaue Kreise) nicht ganzzahlig. In der Hochauflösungsaufnahme längs $[100]$ (unten rechts) wird ebenfalls eine Partialversetzung beobachtet, und zwar um ein Drittel der c -Achse. Die vorgefundenen Partialversetzungen führen in den jeweiligen Feinbereichselektronenbeugungsdiagrammen (links) zu entsprechenden Reflexausspaltungen.

Den Hochauflösungsaufnahmen in Abb. 228 lassen sich ausreichend Informationen entnehmen, um aus den einzelnen, in senkrechten Richtungen beobachteten Partialversetzungen eine kombi-

nierte Partialversetzung, mit Verschiebungsvektorkomponenten in allen drei Raumdimensionen, abzuleiten. Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen ist dabei die Feststellung, daß die Atomlagen der primären und sekundären Netze durch Verschiebungen um spezielle Bruchteile der Translationsvektoren nahezu perfekt aufeinander abgebildet werden, ausgenommen hiervon nur die nächste Umgebung der formalen Defektstelle. Den Nachweis hierfür liefert die Konstruktion eines Strukturmodells der Partialversetzung, die nachfolgend beschrieben wird.

Konstruktion des Modells Dazu wird ein geeigneter Ausschnitt aus einem mehrere Elementarzellen umfassenden Bereich der kommensurablen Überstruktur des IrZn_3 verwendet. Ein Minimalmodell, das ausreicht, um die Auswirkungen der Partialversetzung zu zeigen, besteht aus einer achtfach vergrößerten Elementarzelle mit $(2a \times 4a \times c)$ -Metrik. Um dieses zu erzeugen werden die Koordinaten aller Atome im zuvor (größer) ausgewählten Bereich der Kristallstruktur zwei Transformationen unterzogen:

- (i) für die Koordinaten aller Atome gilt: $(x, y, z) \rightarrow \left(\frac{x}{2}, \frac{y}{4}, z\right)$, und
- (ii) für die Koordinaten der Atome mit $y > \frac{1}{2}$ gilt außerdem: $(x, y, z) \rightarrow \left(x + \frac{2}{14}, y - \frac{1}{28}, z - \frac{1}{3}\right)$.

Die nach erfolgter Koordinatentransformation im Intervall $[0, 1)$ befindlichen Atome bilden das in Abb. 230 illustrierte Strukturmodell einer Partialversetzung um den Verschiebungsvektor $\mathbf{v} = \left(+\frac{2}{7}, -\frac{1}{7}, -\frac{1}{3}\right)^T$. Um die Auswirkungen der Partialversetzung klarer aufzeigen zu können, sind insbesondere die Atomlagen gezeigt, für die es im Bereich der infolge der Versetzung entstehenden Domänengrenzen zu einer „Überlagerung“ von Atomen mit physikalisch unrealistisch kurzen interatomaren Abständen käme.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft des konkret gewählten Verschiebungsvektors und allgemein aller Verschiebungsvektoren der allgemeinen Form

$$\mathbf{v}_{\text{APD}} = \left(+m\frac{2}{7}, -m\frac{1}{7}, -n\frac{1}{3}\right)^T \quad (20.5.1)$$

mit $m \in \{0, \dots, 6\}$ und $n \in \{0, \dots, 2\}$ besteht darin, daß sich eine nahezu perfekte Überlagerung bezüglich der Teilstrukturen der primären und sekundären Netze ergibt. Für die Energie der Domänengrenze bedeutet dies, daß durch die obige Partialversetzung erzeugte Kombinationen primärer Netze mit unterschiedlichen Defektorientierungen im Prinzip gleichwertig sind (energetische Entartung), so daß es keinen bedeutenden Unterschied macht, welche der Möglichkeiten realisiert wird. In anderen Worten ausgedrückt existiert keine chemische Triebkraft, die eine vollständige Ausordnung der Kristallstruktur des IrZn_3 hinsichtlich der relativen Orientierung der formalen Defektstellen innerhalb der primären Netze favorisieren würde, solange entsprechende Umorientierungen auch in den benachbarten primären Netzen erfolgen. Da in diesem Fall die Reihenfolge der Schichten dies- und jenseits der Domänengrenze unverändert bleibt, entspricht die Struktur innerhalb jeder Domäne daher streng dem kommensurablen Überstrukturmodell des IrZn_3 (vgl. hierzu die, in Abb. 230 hervorgehobenen, identischen Projektionen innerhalb der Domänen). Dies entspricht in der Summe genau den Strukturmotiven, wie sie auch in den inkommensurabel verfeinerten Strukturmodellen (Abb. 250 und Abb. 251) und den

HRTEM-Abbildungen des IrZn_3 (Abb. 218) vorgefunden werden, so daß sich eine *selbstkonsistente* Strukturbeschreibung des IrZn_3 ergibt.

Die einzige offensichtliche Ausnahme einer perfekten Überlagerung ergibt sich in der nächsten Umgebung der formalen Defektstelle, was sich in Abb. 230 durch ein Tripel eng beieinanderliegender (elliptisch eingefasster) Atome zeigt. In guter Näherung entspricht deren räumliche Anordnung der innerhalb eines defektfreien Honigwabennetzes zu erwartenden. Dies erklärt, entsprechend zur vorgefundenen Atomanordnung in den inkommensurabel modulierten Strukturmodellen, die auffällig elongierte Form des anisotropen Auslenkungselipsoiden der Zn40-Atomlage (Abb. 174).

Eine schematische Darstellung der Partialversetzung am Beispiel zweier Elementarzellen gibt Abb. 229.

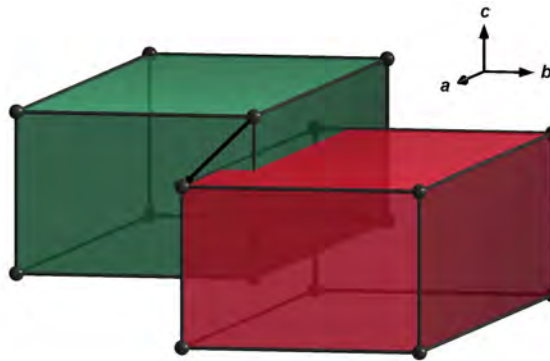


Abb. 229: Erzeugung einer idealisierten Domänengrenzfläche durch die Fehlpassung zweier hexagonaler Gitter in der Realstruktur des IrZn_3 .

Der spezielle Verschiebungsvektor \mathbf{v}_h für $n = 1$ besitzt, bezogen auf die hexagonalen Gitterparameter, ein m -faches des Betrags

$$|\mathbf{v}_h| = \sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{7}}\right)^2 + \left(\frac{c}{3}\right)^2}. \quad (20.5.2)$$

Für $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ vereinfacht sich Gl. (20.5.2) zu $|\mathbf{v}_{\text{APD}}| = n \frac{5}{3\sqrt{14}} a$. Insbesondere die Partialversetzung von $\pm \frac{1}{3}$ in Richtung der \mathbf{c} -Achse ist durch HRTEM-Aufnahmen entlang \mathbf{a} innerhalb der Realstruktur nachweisbar (Abb. 228).

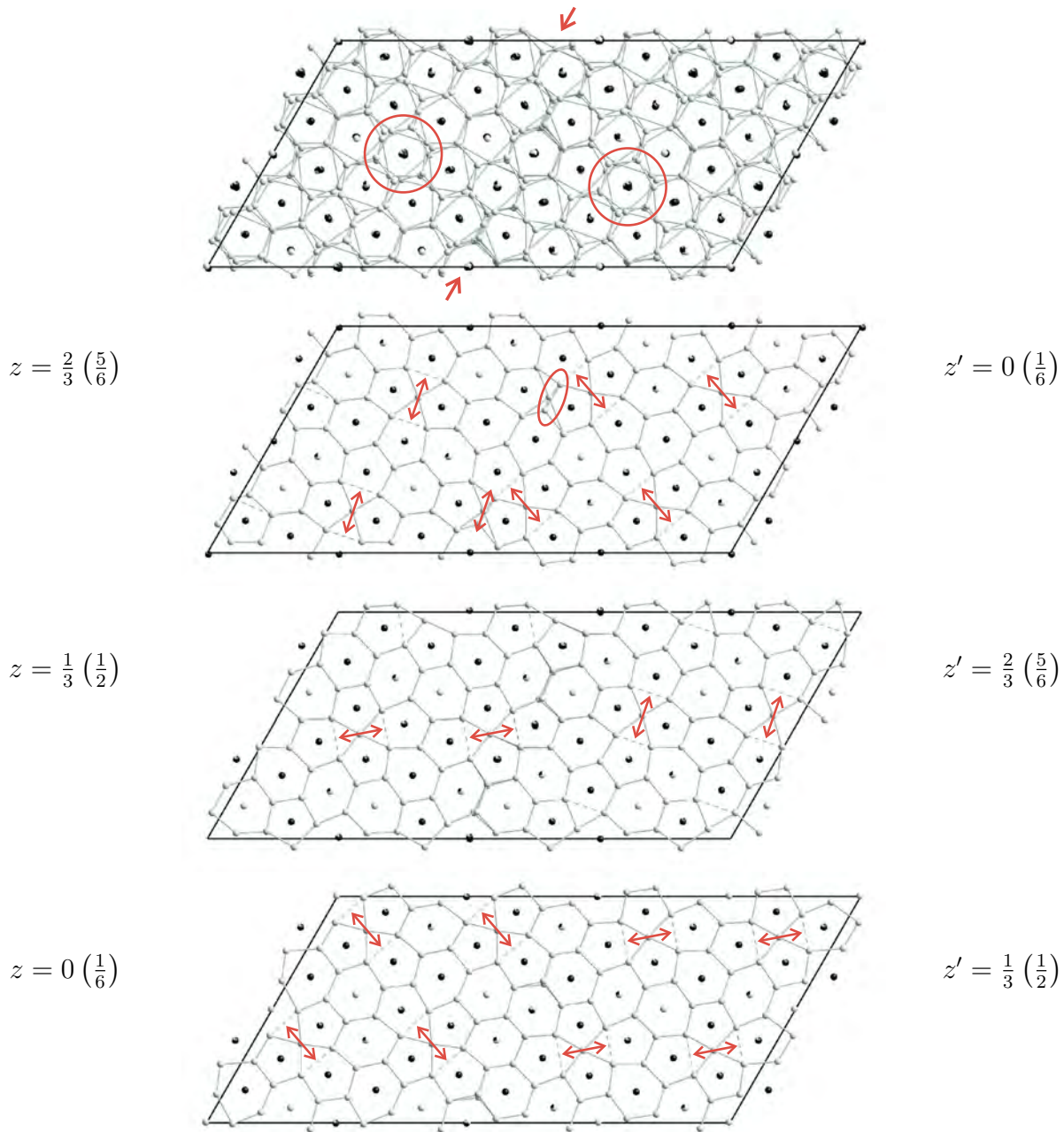


Abb. 230: Strukturmodell einer Gitterfehlpassung des IrZn_3 . Die Abbildungen zeigen Parallelprojektionen der Struktur auf die \mathbf{ab} -Ebene; zunächst der vollständigen Struktur und anschließend der einzelnen Schichtpakete aus jeweils einem primären und sekundären Netz. Pfeile markieren die Grenzfläche entlang der die dreidimensionale Verschiebung der Struktur erfolgte. Identische Strukturfragmente dies- und jenseits der Domänengrenze sind eingekreist. Doppelpfeile kennzeichnen die Orientierung der formalen Defektstelle. Mit z ist die mittlere relative Höhe der sekundären(primären) Netze angegeben, wohingegen z' die mittlere relative Höhe der in der rechten Bildhälfte sichtbaren Netze *vor* der Verschiebung kennzeichnet. Wie sich an der Defektorientierung innerhalb von Schichtfragmenten „gleicher“ Höhe, also solcher mit $z = z'$, erkennen läßt, sind dieselben identisch. Die Überlagerung ist im wesentlichen perfekt, mit Ausnahme des elliptisch eingefassten Bereiches innerhalb der Schicht mit $z = \frac{2}{3}, z' = 0$.

Schlußfolgerungen Die Auswirkungen der Partialversetzung bestehen primär aus einer Veränderung der relativen Defektorientierungen innerhalb der primären Netze des IrZn_3 , ähnlich dem Umklappen der Spinrichtung zwischen den benachbarten Domänen eines Ferromagneten. Aufgrund der Einordnung des inkommensurabel modulierten IrZn_3 in die Substanzklasse der aperiodischen Kristalle, ließe sich vielleicht auch von phasonischer Fehlordnung (*phason disorder*, *phason flipping*) sprechen, und zwar auch deshalb, weil es eine eindeutige Abhängigkeit des Phänomens von äußeren Parametern wie der chemischen Zusammensetzung gibt. Weshalb die im weiteren Sinne homöotype Struktur des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ allen bisherigen Befunden nach keiner entsprechenden Inkommensurabilität unterliegt, und inwieweit das Phänomen bei den ternären Substitutionsphasen $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ von der Beimengung des Mg abhängt, bleibt noch im unklaren. Auch bisher nicht synthetisierte, ternäre und quaternäre sowie homöotype Phasen der Formel $(\text{Co},\text{Ir})\text{Zn}_3$ oder $(\text{Co},\text{Ir})(\text{Mg},\text{Zn})_3$ könnten zu einem tieferen Verständnis beitragen, insofern möglicherweise zwischen elektronischen und geometrischen Einflußgrößen auf die Phasenbildung unterschieden werden könnte.

20.5.2 Konstruktion gitterperiodischer Dreiecksdomänenstrukturen auf der Grundlage der kommensurablen Näherungsstruktur des IrZn_3

Die Kenntnis von Art und Mechanismus der Partialversetzungen erlaubt die artifizielle Konstruktion einer Dreiecksdomänenstruktur in einem gitterperiodischen Modell (Abb. 231).

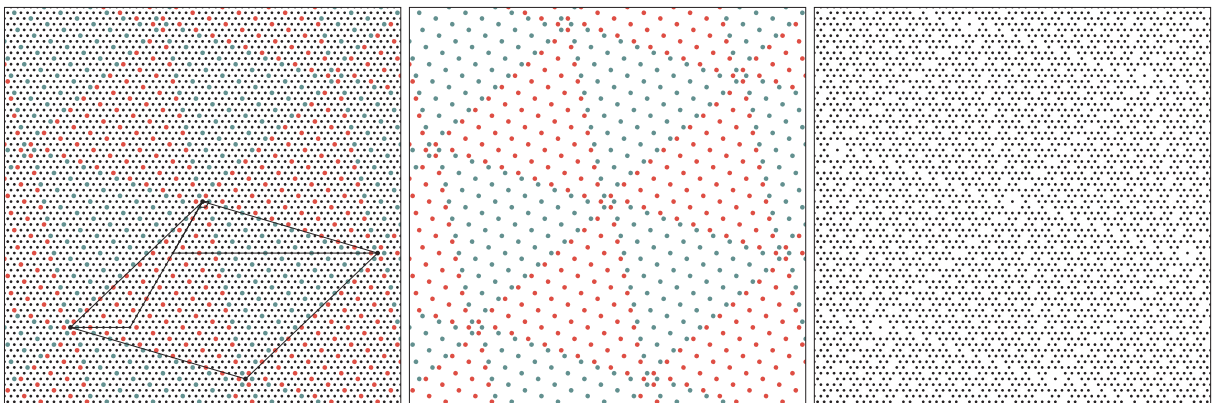


Abb. 231: Konstruktion einer gitterperiodischen Dreiecksdomänenstruktur mit minimalem Versatz. Auf der linken Seite abgebildet ist ein Raster aus Punkten, die das hexagonale Basisgitter darstellen, welches durch ein zweites Punktraaster überlagert wird, das die Domänen einer $\sqrt{7}$ -fach skalierten Überstruktur repräsentiert. Die Form der Domänen ist hierbei die eines gleichseitigen Dreiecks mit einer Kantenlänge $A = 10a' = 10\sqrt{7}a$. Die Gitterkonstante A' der Dreiecksdomänenstruktur ist, bedingt durch den Versatz, geringfügig größer als die Kantenlänge einer Domäne. Zur besseren Übersicht sind die jeweiligen Punktraaster noch einmal einzeln dargestellt: In der Mitte lässt sich so die relative Anordnung der einzelnen Domänen noch besser erkennen, während die rechte Abbildung derjenigen Anordnung von Punkten entspricht, die fouriertransformiert die Basis für ein simuliertes Beugungsbild bilden (der gewählte Ausschnitt entspricht 1/4 der zur Fouriertransformation verwendeten Maske).

Ausgehend von einem hexagonal primitiven Basisgitter berechnen sich die Gitterkonstanten einer Domänenstruktur mit „minimalem“ Versatz (bezogen auf die weiteren Randbedingungen wie der Größe der kommensurablen Überstruktur und der Kantenlänge einer Dreiecksdomäne) gemäß der Basistransformation (Abb. 231 links)

$$(\mathbf{A}', \mathbf{B}') = (\mathbf{a}, \mathbf{b}) \begin{pmatrix} 22 & 9 \\ 9 & 31 \end{pmatrix}. \quad (20.5.3)$$

Man beachte hierbei, daß die Transformationsmatrix die in Abschnitt 19.4.2, Gl. 19.4.7 beschriebene Struktur besitzt. Der Transformation entspricht eine Zellvergrößerung um den Faktor 763 (= Index der Gitter-Untergitter Transformation). Die hexagonale Gitterkonstante vergrößert sich um den entsprechenden Faktor: $A' = \sqrt{763} a \approx 27,622$. Daraus wiederum lassen sich die einzelnen zellvergrößernden Faktoren, d. h. die domänenstrukturtypischen Skalierungen, bestimmen. Es gilt

$$A' = f_{\Delta} N_{\Delta} \sqrt{T} a \quad \Rightarrow \quad f_{\Delta} N_{\Delta} \sqrt{T} = \sqrt{763} \quad (20.5.4)$$

und mit $T = 7$ und $N_{\Delta} = 10$ ($= \sqrt{100}$) berechnet sich f_{Δ} zu $f_{\Delta} = \sqrt{1,09} \approx 1,044$. Damit lassen sich die geometrischen Kennzahlen einer idealgeometrischen Dreiecksdomänenstruktur berechnen. Aus Gl. (20.2.2) folgt

$$\frac{s}{A} = \sqrt{\frac{f_{\Delta}^2 - 1}{3}} = \sqrt{0,03} \approx 0,173 \quad (20.5.5)$$

für den relativen Versatz der Domänenstruktur, sowie gemäß Gl. (20.2.5)

$$\phi = \cos^{-1} f_{\Delta}^{-1} = 16,699^{\circ} \quad (20.5.6)$$

für den Drehwinkel. Der in Abb. 231 gezeigte auf einem hexagonalen Basisgitter konstruierte Fall weicht von dieser idealgeometrischen Beschreibung allerdings dadurch ab, daß ein Zwischenraum zwischen den geordneten Dreiecksdomänen, mit von Null verschiedener Größe, existiert. Die laterale Verschiebung fällt daher mit

$$\frac{s}{A} \approx \frac{\sqrt{7}/3 a}{10\sqrt{7} a} = \frac{1}{30} = 0,0\bar{3} \quad (20.5.7)$$

deutlich kleiner aus, als es das idealgeometrische Modell vorgibt.

Eine defektfreie Überstruktur besäße $763 \times 3 = 2289$ Atome in der asymmetrischen Einheit und 6867 Atome für eine Elementarzelle mit verdreifachter c -Achse. Formale Defektstellen berücksichtigend ergäben sich $763 \times \frac{20}{21} \times 3 = 2180$ Atome (d. h. 109 formale Leerstellen) in der asymmetrischen Einheit und damit die symbolische Formel



In ähnlicher Weise lassen sich beliebige andere gitterperiodische Dreiecksdomänenstrukturen konstruieren. Das in Abb. 231 (rechts) gezeigten Punktraster kann anschließend dazu benutzt werden, mittels Schneller Fouriertransformation, das Äquivalent eines optischen Beugungsbildes zu erzeugen (Abb. 232 und 233). Auf diese Weise lassen sich sehr bequem und anschaulich die Auswirkungen einer Domänenstrukturbildung auf das dazugehörige Beugungsbild studieren.

Ein Beispiel für eine Phase mit zweidimensionaler Domänenstruktur, die der in Abb. 220 veranschaulichten idealgeometrischen Beschreibung über gegeneinander rotierte Dreiecksdomänen besonders ausgeprägt folgt, ist das hexagonal kristallisierende $\sim\text{PbCr}_2\text{S}_4$. Entsprechend der ausgeprägten gegenseitigen Verkipfung der Domänen beobachtet man ein Feinbereichselektronenbeugungsmuster, für das die in Abb. 233 gezeigten Charakteristika viel deutlicher zum Vorschein kommen.^[719]

Die in Abb. 231 vorgenommene Konstruktion besitzt außerdem Bezüge zu den Konzepten der *infinitely adaptive structures*^[752] (siehe auch Abschnitt 20.3) und der *shift lattices*,^[783-786] von denen letzteres unter anderem dazu verwendet werden kann, zweidimensionale Domänenstrukturen zu beschreiben.

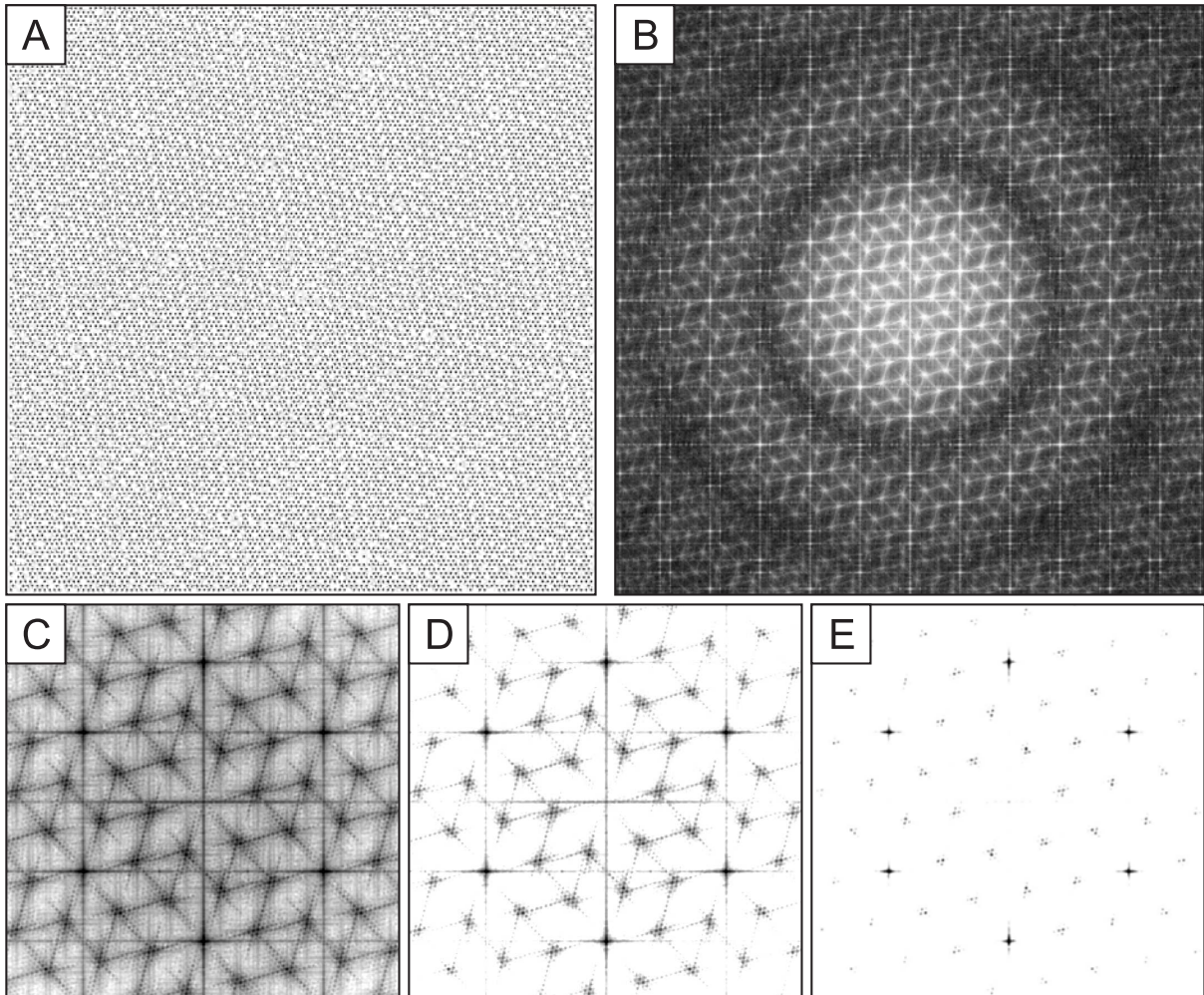


Abb. 232: Simulation des für die Schicht $hk0$ zu erwartenden Beugungsmusters für eine gitterperiodische Dreiecksdomänenstruktur. Abgebildet sind das Punktraster einer Dreiecksdomänenstruktur (A), das als Urbild der Fouriertransformation dient, zusammen mit der korrespondierenden Fouriertransformierten (FFT, B). Ausschnittsvergrößerungen des FFT-Bildes (C bis E, invertierte Graustufenskala), die in unterschiedlich starker Weise in Helligkeit und Kontrast angepasst wurden, zeigen die Strukturierung des FFT-Bildes. Dabei ist C das am wenigsten und E das am stärksten modifizierte Bild, E nimmt eine Mittelstellung ein. Das Ergebnis der FFT inklusive einiger Hintergrundeffekte ist in C abgebildet. D zeigt im wesentlichen nur die Beugungseffekte, die auf die metrischen Faktoren der Dreiecksdomänenstruktur zurückzuführen sind. Zu unterscheiden sind die Gitterparameter der Basisstruktur a , der $\sqrt{7}$ -fach skalierten Überstruktur a' und der Dreiecksdomänenstruktur A' . Die Kantenlänge A einer Dreiecksdomäne entspricht dem zehnfachen des Gitterparameters a' . In E sind schließlich nur die intensivitätsstärksten „Reflexe“ berücksichtigt. Dem Vergleich des auf diese Weise simulierten Beugungsmusters mit experimentellen Ergebnissen dient Abb. 233.

20.6 Der Übergang zur inkommensurabel modulierten Dreiecksdomänenstruktur

Die wahre Dreiecksdomänenstruktur des IrZn_3 entspricht im Detail *nicht* dem zuvor beschriebenen gitterperiodischen Modell. Bereits eine genaue Analyse der hochaufgelösten transmissionelektronenmikroskopischen Abb. 218 zeigt, daß die Kantenlänge einer Dreiecksdomäne nicht genau gleich $N_{\Delta} = 10$ ist, sondern dieser Wert nur im Mittel erreicht wird. Es ist dabei äußerst schwierig festzustellen, wo eine Domäne endet und die benachbarte beginnt. Es ist tatsächlich so,

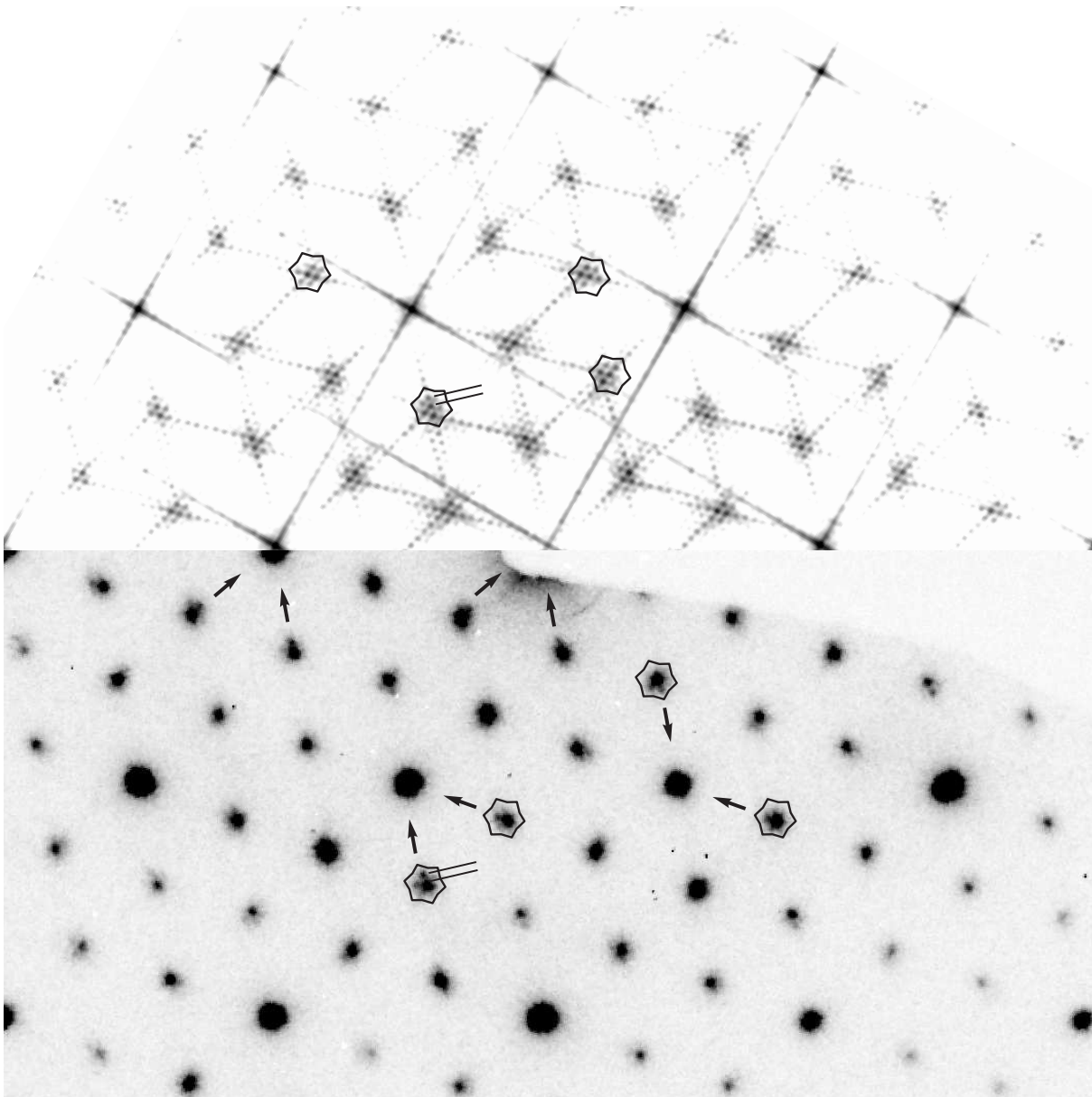


Abb. 233: Simuliertes Beugungsbild eines Realstrukturmodells des IrZn_3 entsprechend der in Abb. 231 gezeigten Domänenstruktur und dem in Abb. 232 D gezeigten Ausschnitt (oben) im direkten Vergleich zum experimentellen Feinbereichselektronenbeugungsdiagramm des IrZn_3 (unten).

daß eine solche strenge Zuordnung keinen Sinn macht, denn die Realstruktur des IrZn_3 ist das Resultat einer zweidimensional inkommensurablen Modulation. Die exakte, lokal veränderliche, Form der Dreiecksdomänen ist eine Funktion der inkommensurablen Modulation und wird durch die Form der Modulationsfunktion wesentlich bestimmt (um zu einer sichtbaren Domänenstruktur zu führen, muß die Modulationsfunktion qualitativ den Charakter einer Rechteckfunktion besitzen; vgl. hierzu den folgenden Abschnitt).

20.6.1 Inkommensurabel modulierte vs. (inversions-)verzwillingte Domänenstrukturen

Die Beziehungen zwischen einer inkommensurabel modulierten Domänenstruktur und einer Domänenstruktur, die sich infolge einer Zwillingsbildung ergibt illustriert schematisch Abb. 234.

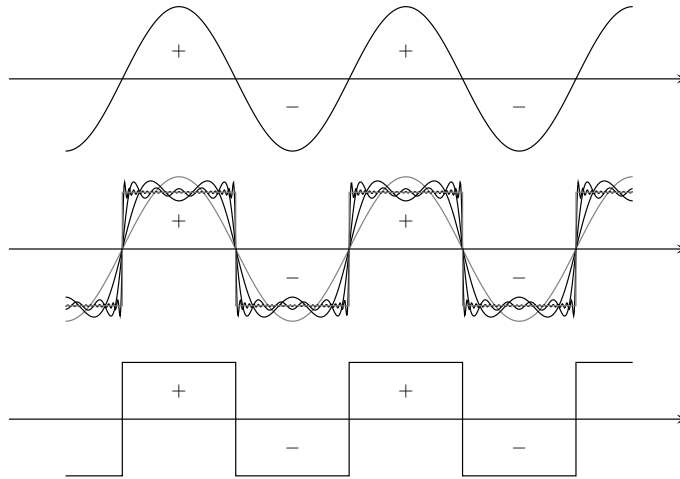


Abb. 234: Schematische Beziehung zwischen einer modulierten und einer verzwilligten Domänenstruktur. In der im einfachsten Fall sinusoidal modulierten Domänenstruktur (oben) variiert die modulierte Eigenschaft, z. B. der Bildkontrast in der Elektronenmikroskopie oder der elektrische Feldvektor ferroelektrischer Domänen, (quasi-)kontinuierlich mit dem Ort (Abszisse). Im abgebildeten Fall existieren zwei, zueinander inverse Domänenzustände, die mit + bzw. - gekennzeichnet sind und z. B. enantiomorphe Domänen entgegengesetzter Händigkeit oder ferroelektrische Domänen mit invertierter Polarität symbolisieren können. Die Notwendigkeit zur Hinzunahme höherer Harmonischer in der Fourierreihendarstellung der Modulationsfunktion, zum Zwecke ihrer besseren Modellierung, führt unter bestimmten Randbedingungen zu einem blockartigeren Charakter derselben (mitte, gezeigt sind die Harmonischen einer Quadratschwingung mit $k_{\max} = 2$, $k_{\max} = 5$ und $k_{\max} = 25$, vgl. Gl. (20.6.1)). Im Grenzfall erhält man diskontinuierlich voneinander abgegrenzte Domänen, bei denen sich beispielsweise der Bildkontrast oder die Polarität sprunghaft ändern und die damit eher dem klassischen Bild eines Zwillingskristalls ähneln (unten).

Darin wird die (eindimensional) inkommensurabel modulierte Domänenstruktur durch eine Reihe von Sinusfunktionen modelliert (Summation der Basisfunktion mit ihren höheren Harmonischen).

$$F_{\square}(x) = A \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin((2k-1)\omega x)}{2k-1} \quad (20.6.1)$$

$$= A \frac{4}{\pi} \left(\sin(\omega x) + \frac{1}{3} \sin(3\omega x) + \frac{1}{5} \sin(5\omega x) + \dots \right) \quad (20.6.2)$$

Hierbei ist $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz. Als Resultat dieser Modellierung nähert sich die Funktion $F_{\square}(x)$ immer mehr einer Rechteckfunktion an (Grenzfall der Summation). Eine Rechteckfunktion beschreibt aber nun gerade den Fall von Zwillingsdomänen. Daraus läßt sich folgern, daß eine inkommensurable Modulation, die durch eine große Anzahl von höheren Harmonischen beschrieben wird, genausogut oder besser durch eine (abschnittsweise definierte) Rechteckfunktion anzupassen ist und in der strukturellen Interpretation von einer Zwillingsstruktur (theoretisch) nur dadurch zu unterscheiden ist, daß die Korrelation der Zwillingsdomänen (z. B. hinsichtlich ihrer Ausdehnung, der Lage der Domänenwände) ebenfalls durch die spezielle Art der Modulationsfunktion beschrieben wird.

Schließlich lassen sich Beispiele für eine enge Wechselbeziehung zwischen einer inkommensurabel modulierten und einer verzwilligten Domänenstruktur angeben (Hartmut Bärnighausen, persönliche Mitteilung). So zeigt das Dikaliumtetrabromidozinkat(II), K_2ZnBr_4 , makroskopische Ferroelektrizität mit einer spontanen elektrischen Polarisation (bei 128 K) von $2,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Für

das strukturell verwandte Dirubidiumtetraiodidozinkat(II) Rb_2ZnI_4 ist hingegen die makroskopische Polarisierung gleich Null, aufgrund der inkommensurabel modulierten Kristallstruktur liegen jedoch mikroskopische Domänen vor, deren entgegengesetzte Polarisierung sich als eine Funktion des Modulationsvektors darstellt und makroskopisch vollständig aufhebt.^[787]

Einen weiteren Hinweis auf die Gültigkeit der erwähnten Modellvorstellung liefern die lock-in Phasen des IrZn_3 , in Form der iridiumreicheren Nachbarphase IrZn_2 sowie der ternären Substitutionsvariante $\text{Ir}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{65}$. In allen untersuchten Fällen – drei Kristallen des IrZn_2 , zwei Kristallen des $\text{Ir}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{65}$ – waren diese verzwilligt während von den neun untersuchten Kristallen des IrZn_3 kein einziger in dieser Weise verzwilligt gewesen ist.

20.6.2 Vor-/Nachteile gegenüber einer inkommensurabel modulierten Beschreibung

Wie ein Vergleich der in diesem (20) und dem folgenden Kapitel (21) entworfenen Strukturmodelle, insbesondere aber der daraus rekonstruierten Beugungsdiagramme (Abb. 233 vs. Abb. 239) zeigt, sind sowohl die gitterperiodische Dreiecksdomänenstruktur, wie die Beschreibung als (3+2)-dimensional, inkommensurabel modulierte Struktur in gute Übereinstimmung zu den experimentellen Daten, speziell von SAED-Aufnahmen der Nullten Schicht des reziproken Raumes in Zonenachsenrichtung $[00\bar{1}]$, zu bringen. Beide Strukturmodelle erfassen in ähnlichem Maße die qualitativen und quantitativen Eigenschaften des Reflexmusters. Aus beiden Strukturmodellen können im reziproken Raum Tripel von besonders intensitätsstarken Satellitenreflexen generiert werden, wobei höhere Ordnungen der Satellitenreflexe im inkommensurablen Fall gut mit einer verminderten Intensität korrelieren. Auch die metrischen Bezüge werden durch den Versetzungs- bzw. die Modulationsvektor(en) gut wiedergegeben. Die Beschreibung der Dreiecksdomänenstruktur mittels des Konzeptes der Antiphasendomänen erlaubt die Formulierung einer zusammensetzungsabhängigen, möglicherweise valenzelektronenkontrollierten, variablen Domänenstruktur. Entsprechend konnte die Zusammensetzungsabhängigkeit der Modulationsvektorkoeffizienten pulverdiffraktometrisch belegt werden (siehe Abb. 245 in Abschnitt 21.4.2). Schließlich läßt sich auf Grundlage der kommensurablen Überstruktur (19) eine verbindende Sichtweise entwickeln, in der die Domänenbildung infolge einer Partialversetzung erfolgt (vgl. Abb. 230), was die lokalen Abweichungen von der Idealgeometrie bereits hinreichend gut erklären kann. Letztlich entscheidet die relative Anordnung der Partialversetzungen über die Ausdehnung und den Verlauf der Domänengrenzen und bedingt damit die gitterperiodische oder inkommensurabel modulierte Realstruktur.

20.7 Résumé

Solange die Simulation eines repräsentativen Ausschnittes der Realstruktur mittels der verfeinerten Parameter verwendeter Modulationsfunktionen aussteht, stellt das entworfene Modell der gitterperiodischen Dreiecksdomänenstruktur die beste kommensurable Näherung und die beste Approximation an die Realstruktur des IrZn_3 dar. Im Unterschied zu dem aus Einkristalldaten verfeinerten Modell der kommensurablen Überstruktur und als Erweiterung desselben wird die im reziproken Raum beobachtbare Feinaufspaltung der „Überstruktureflexe“ wiedergegeben; und dies in sehr guter Übereinstimmung zu den experimentellen Resultaten der Feinbereichselektronenbeugung.

Im Prinzip stellt die in Abb 220 gezeigte geometrische Konstruktion eine Möglichkeit eines kontinuierlich und synchron ablaufenden Prozesses dar, d.h. beschreibt den Transformationspfad einer displaziven Phasenumwandlung, ähnlich dem Öffnen einer Irisblende. Ausgehend von einer kommensurablen Phase gelangt man zu einer (oder mehreren voneinander zu unterscheidenden) gitterperiodischen Dreiecksdomänenstruktur(en), d.h. kommensurablen lock-in Phase(n), und, unter Zugrundelegen einer denkbaren lokalen Variabilität, zu einer (oder mehreren voneinander zu unterscheidenden) inkommensurabel modulierten Struktur(en).

Der für eine Drehung notwendige Skalierungsfaktor, der in der geometrischen Konstruktion eine mit dem Drehwinkel zunehmende Überlappung der Dreiecksdomänen verhindert, scheint für die in Frage stehenden, d. h. aufgrund der bisherigen experimentellen Beobachtungen als wahrscheinlich zu erachteten Drehwinkel $\phi < 3^\circ$ vernachlässigbar gering zu sein, könnte aber ausreichen, um Spannungen innerhalb der kristallinen Substanz zu erzeugen. Möglicherweise liegt hierin auch die Erklärung für das Auftreten der kommensurablen Überstruktur bei ternärem $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$, mit einem stoffmengenbezogenen Mg-Anteil von 10%, begründet (Geometrischer Faktor der Mg-Substitution; $r_{\text{Mg}} \gg r_{\text{Zn}}$).

21 Die (3+2)-dimensional inkommensurabel modulierte Struktur des IrZn_3

Einleitung Wie in Abschnitt 19 im Vorgriff auf die experimentellen Ergebnisse bereits hingewiesen wurde, gestaltete sich die Strukturaufklärung des IrZn_3 aufgrund verschiedener „pathologischer“ und wechselseitig widersprüchlicher Ergebnisse als schwierig. Bevor mit dem folgenden Abschnitt ein in sich konsistentes und alle „Pathologien“ beseitigendes Strukturmodell auf der Basis einer zweidimensional inkommensurablen Modulation entwickelt wird, sollen die Mängel der bisherigen Strukturmodelle noch einmal rekapituliert werden.

21.1 Zusammenfassung der Mängel der bisher vorgestellten Strukturmodelle

Wie bereits an anderen Stellen beschrieben (siehe z. B. Abschnitt 19.3.2, 20.1 und 21.2), offenbart das bisher diskutierte gitterperiodische Strukturmodell einige schwerwiegende Mängel bezüglich seiner Eignung zur Beschreibung der Ideal- wie Realstruktur des IrZn_3 . Zusammengefasst sind dies im einzelnen:

- (i) Die Einkristallstrukturanalyse liefert ein Strukturmodell, in dem sich die anisotropen Auslenkungsparameter einiger Atome nicht sinnvoll verfeinern lassen. Dies betrifft vor allem das Atom Zn40, trifft schwächer ausgeprägt aber auch auf die es umgebenden Atome Zn31 bis Zn34 zu. In den jeweiligen Ellipsoiden ist eine Hauptachse wesentlich größer als die restlichen zwei, somit sind sie in einer Richtung stark elongiert und annähernd als „zigarenförmige“, prolate Rotationsellipsoide beschreibbar.

- (ii) Das aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltene Strukturmodell zugrundegelegt, lassen sich in Rietveldverfeinerungen nur mäßige Übereinstimmungen zwischen gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammen erzielen. Während die experimentelle Intensitätsmodulation des Reflexmusters sehr gut wiedergegeben wird, beobachtet man große Abweichungen für die Reflexlagen der Überstruktureflexe. Die Abweichungen sind abhängig von der Zusammensetzung mit einem Trend zu geringer werdenden Abweichungen bei zunehmendem Ir-Gehalt und einem Verschwinden bei ternären Phasen mit einer stoffmengenbezogenen Mg-Substitution von 10%.
- (iii) Vergleichbare Abweichungen der Reflexlagen von ihren durch die Überstrukturelementarzelle vorgegebenen Ideallagen beobachtet man auch in SAED-Aufnahmen. Insbesondere ist eine zusätzliche „Aufspaltung“ der Reflexe zu erkennen.
- (iv) Die beobachtete zusätzliche Reflexauspaltung findet in HRTEM-Abbildungen der Realstruktur ihre Entsprechung im Auftreten dreieckiger Domänen mit mittleren Abständen zueinander von etwa 10 nm. Das Ausmaß der Domänenbildung und damit einhergehender Fehlordnung der Realstruktur korreliert hierbei gut mit der pulverdiffraktometrisch untersuchten zusammensetzungsabhängigen Reflexverschiebung.

Die beschriebenen Phänomene stellen intrinsische Eigenschaften des IrZn_3 dar; sie sind beliebig oft und im Ergebnis unverändert reproduzierbar. Es handelt sich weder um Artefakte, die sich ursächlich aus einer unzureichenden Kontrolle über die Synthesebedingungen ergeben könnten, noch um solche, die durch systematische Fehler in den angewendeten Mess- und Auswertungsmethoden begründet werden können.

Die Gesamtheit der Beobachtungen schließt insbesondere die Lösung der in (i) beschriebenen Problematik durch die Annahme eines Splitlagen-Modells, dynamischer Lagefehllordnung oder Verzwilligung aus, da keine dieser Annahmen zur Erklärung der verbleibenden Phänomene (ii) bis (iv) ausreicht. Zusätzliche Argumente für diese Auffassung, speziell der ersten beiden Lösungsansätze, gibt Abschnitt 19.2.

Im Fall des IrZn_3 sollte eine, während des translationengleichen Übergangs $P6_2 \xrightarrow{t^2} P3_2$ von einer möglichen Hoch- zu einer Tieftemperaturmodifikation ausgebildete Verzwilligung in der Folge zur Emulation eines Beugungsbildes mit der höheren Symmetrie der hexagonalen Lauegruppe $\bar{6}$ führen, anstelle derjenigen der trigonalen Lauegruppe $\bar{3}$. Dies entspricht nicht den in Abschnitt 19.2 geschilderten und in Abb. 170 graphisch wiedergegebenen Beobachtungen.

Zudem existieren für das vorgestellte Strukturmodell signifikante Korrelationen unter den Lageparametern x , y und Temperaturfaktoren U_{ij} kristallographisch unabhängiger Atome. Begründet auf den geschilderten experimentellen Beobachtungen ist das mitgeteilte Strukturmodell für IrZn_3 als gemittelttes Abbild einer komplexeren Realstruktur zu verstehen. Das Vorliegen einer inkommensurabel modulierten Struktur ist wahrscheinlich. Für eine gemittelte Struktur sprechen auch Form und Orientierung der anisotropen Auslenkungsparameter der Atome Zn31-34 und insbesondere Zn40. Die Verfeinerung der Position Zn40 innerhalb eines Splitlagenmodells ist zwar möglich, verbessert aber die Gütefaktoren nur unwesentlich und bedingt nicht positiv definierte Auslenkungsparameter für mehrere umgebende Atome. Für eine dynamische Fehlordnung der Zn40 Position liefern bei 150 K gewonnene Einkristalldaten keinen Anhaltspunkt. Strukturgeometrisch

findet man nahezu ausgeglichene minimale interatomare Abstände $d_{\min}(\text{Ir-Ir}) = 254.0(3)$ pm, $d_{\min}(\text{Ir-Zn}) = 252.9(6)$ pm, $d_{\min}(\text{Zn-Zn}) = 252.0(3)$ pm, welche erwartungsgemäß geringfügig kürzer als die entsprechenden Kontakte in den Elementstrukturen der Metalle ausfallen. Auch insofern handelt es sich um eine gute Approximation der Struktur der binären Phase. Für eine ternäre, iridiumreiche Substitutionsvariante $\text{Ir}_{0.26}\text{Mg}_{0.09}\text{Zn}_{0.65}$ wird pulverdiffraktometrisch eine vollständige Ausordnung der Struktur unter geringfügiger Veränderung der Lageparameter beobachtet ($R_{\text{Bragg}} \approx 0.04$). In SAED Experimenten an $\text{Ir}_{0.26}\text{Mg}_{0.09}\text{Zn}_{0.65}$ beobachtet man längs c^* und a^* keine Reflexaufspaltungen und findet in HRTEM Abbildungen entsprechend großflächig ausgeordnete Domänen. Bemerkenswerterweise diskutieren einige Autoren die Möglichkeit eines direkten Zusammenhangs zwischen strukturimmanenten Fehlordnungsphänomenen in Phasen mit AlB_2 verwandten Überstrukturen und den im magnetischen Verhalten beobachtbaren Anomalien.

21.2 Phänomenologische Beschreibung der inkommensurablen Modulation anhand ihrer Auswirkungen auf Pulverdiffraktogramme des IrZn_3

Qualität des Strukturmodells Das anhand einer Einkristallstrukturanalyse ermittelte und an unterschiedlichen Einkristallen nachfolgend mehrfach bestätigte Strukturmodell für IrZn_3 zeigte in der *Rietveld*-Verfeinerung an Pulverdaten der Volumenphase (engl. *bulk*) nur eine mäßig gute Übereinstimmung mit zumeist relativ hohen Residualwerten, $R_{\text{B}} \gg 10\%$ (vgl. Tab. 144), obwohl die einfache Gegenüberstellung eines berechneten zu einem gemessenen Diffraktogramm zunächst das Gegenteil erwarten lies. In der Tat wird die Intensitätsmodulation des Reflexmusters durch das verfeinerte Strukturmodell sehr gut wiedergegeben (Abb. 235).

Dagegen zeigt die Analyse der verfeinerten Profilfunktion, daß die schlechte Profilanpassung auf das Auftreten unterschiedlich stark ausgeprägter Differenzen der berechneten zu den gemessenen Reflexpositionen zurückzuführen ist. Wie eine Ausschnittsvergrößerung des Winkelbereiches $12 < 2\theta/^\circ < 32$ zeigt (Abb. 236), sind die Abweichungen in den Reflexlagen, für eine Probe gegebener Zusammensetzung, sowohl im Betrag wie im Vorzeichen unterschiedlich und zeigen keinen offensichtlichen Trend als Funktion des Beugungswinkels θ . Dies schließt systematische Fehler während der Datenerfassung am Diffraktometer, oder solche die auf einer fehlerhaften Anpassung der Gitterparameter beruhen, eindeutig als Ursache aus. Die Gitterparameter wurden darüber hinaus unabhängig an mehreren Einkristallen und unter Verwendung von Ein- (IPDS-I), Zwei- (IPDS-II) und Vierkreisdiffraktometern (CAD4) bestimmt. Besonders markante Abweichungen lassen sich für das Reflextripel $hkl = 101, 111$ und 201 ($13 < 2\theta/^\circ < 23$) sowie das Quadrupel $hkl = 3\bar{2}1, 2\bar{1}2, 022$ und 031 ($26 < 2\theta/^\circ < 31$) beobachten, wobei keine einfache Beziehung der Abweichung zu bestimmten Reflexklassen wie $00l, hk0$ oder hhl besteht. Nur die Teilmenge intensitätsstarker Reflexe, die sich der zu IrZn_2 isotypen Basisstruktur zuordnen lassen, scheint hiervon nicht betroffen (Abb. 236). Betrag und Vorzeichen der Verschiebung sind für Phasen gleicher Zusammensetzung reproduzierbar. Gleichorientierte aber insgesamt schwächer ausgeprägte Verschiebungen lassen sich auch an iridiumreichen Proben beobachten. Innerhalb des Homogenitätsgebietes der binären Phase kann eine eindeutige Abhängigkeit der Verschiebung von der

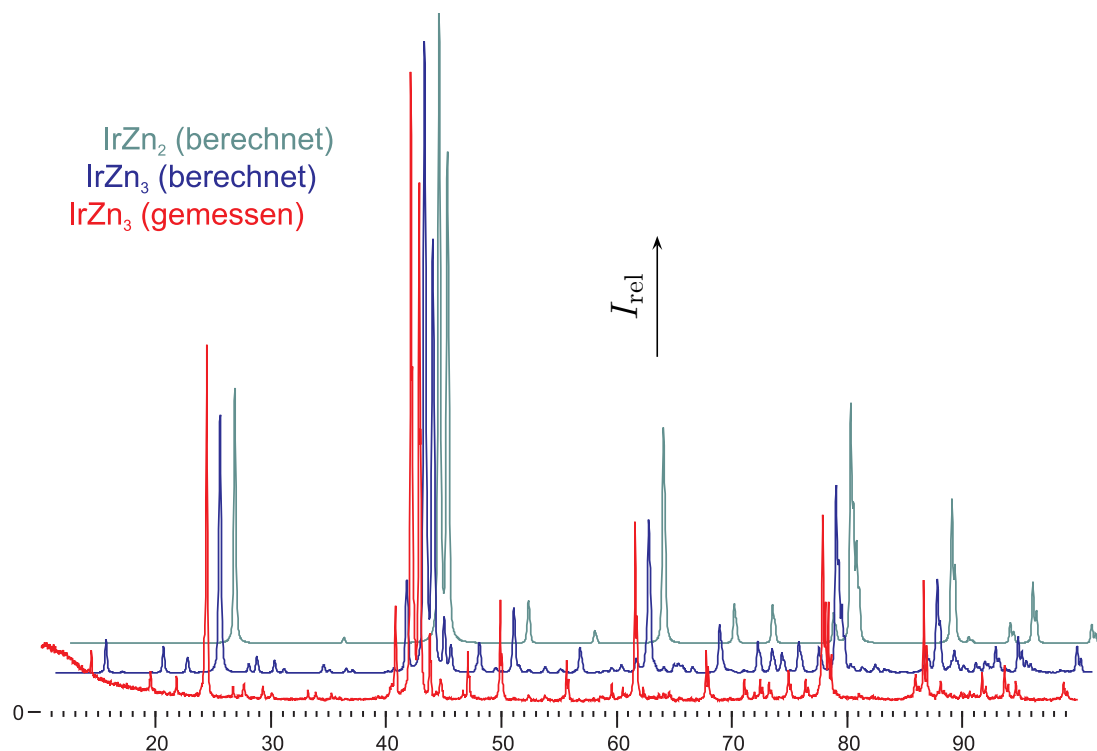


Abb. 235: Reflexmuster des IrZn_3 und des IrZn_2 (in der Struktur der hexagonalen ω -Phase; siehe 19.1) in der Gegenüberstellung. Dem gemessenen Pulverdiffraktogramm des IrZn_3 (sk2, rot) sind Simulationen auf Basis der Strukturmodelle des IrZn_3 (blau) und IrZn_2 (grün) beigeordnet. Zum besseren Vergleich sind die simulierten Pulverdiagramme bezüglich beider Koordinatenachsen versetzt wiedergegeben. Das Strukturmodell für IrZn_3 entspricht dem der Einkristallstrukturanalyse sk1m, mit $a = 1118,55$ pm, $c = 796,14$ pm; dasjenige für IrZn_2 entspricht einer hexagonalen ω -Phase: $P6/mmm$, $a = 422,77$ pm, $c = 265,38$ pm, Ir auf $1a$, Zn auf $2d$. Die Intensitätsmodulation und *scheinbar* auch die *Bragg*-Orte der Reflexe des gemessenen Diffraktogramms werden durch das simulierte Diffraktogramm des IrZn_3 sehr gut wiedergegeben. Das simulierte Diffraktogramm des IrZn_2 in der Struktur der hexagonalen ω -Phase verdeutlicht mit der Eins-zu-Eins-Korrespondenz der Reflexe die Basis-/Überstruktur-Beziehung der beiden Phasen.

Zusammensetzung festgestellt werden, wobei die Abweichungen auch für die iridiumreichsten Proben nicht völlig verschwinden.

Die beobachtete Verschiebung der *Bragg*-Orte auf der Beugungswinkelkoordinate im Pulverdiffraktogramm entspricht in einer dreidimensionalen Darstellung des reziproken Raums zunächst einmal einer Dilatation und Kontraktion von Kugelschalen mit reflexabhängigen, durch die ortsfesten Streuvektoren d^*_{hkl} bestimmten Radien, die den geometrischen Ort der jeweiligen Beugungsintensität repräsentieren. Die unterschiedliche Stärke und Richtung der Dilatation/Kontraktion der Kugelschalen schließt eine einfache Erklärung, wie eine systematische Veränderung der Gitterparameter (hier z. B. des c/a -Verhältnisses), oder einen systematischen Fehler in der Meßanordnung, zunächst aus.¹³⁴

¹³⁴Aufgrund der pseudo-kubischen Metrik des IrZn_3 , ausgedrückt durch die Nähe des realen hexagonalen Achsenverhältnisses zum speziellen Wert $c/a = 1/\sqrt{2}$, erschien es denkbar das komplizierte dreidimensionale Verzerrungsmuster auf geometrisch einfachere Variationen eines vierdimensionalen hyperkubischen Gitters zurückzuführen. Dieser Ansatz wurde nach Entdeckung des zweidimensional inkommensurabel modulierten Zustandes der Phase nicht weiter verfolgt. Als alternatives Modell erscheint er aber dennoch reizvoll, zumal, wenn sich zeigen sollte, daß es eine hinreichende, z. B. symmetrische, Begründung für eine solche Variation gibt (z. B. Erhalt der Pseudosymmetrie für eine Teilmenge der Reflexe unter Variation der geometrischen Randbedingungen oder ähnliches).

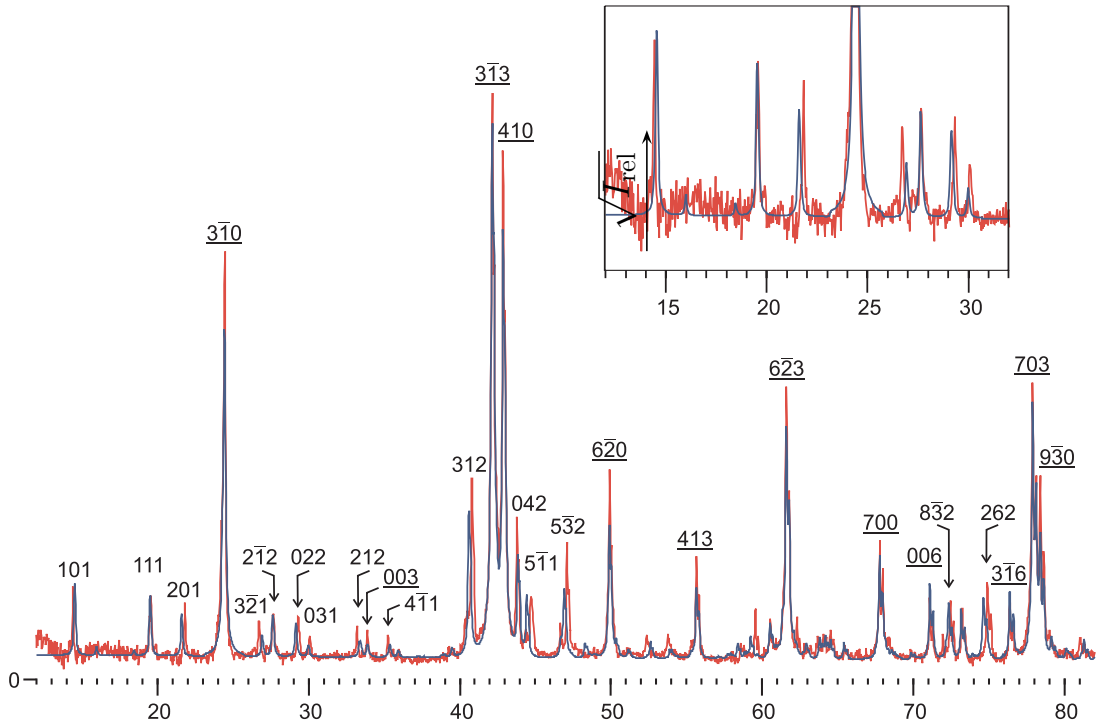


Abb. 236: Experimentell beobachtbare Verschiebungen der Reflexlagen (*Bragg-Orte*) relativ zu den mittels *Rietveld*-Verfeinerung der kommensurablen Näherungsstruktur mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik der Elementarzelle bestimmten Lagen (sk2, X'Pert). Reflexe, die der Basisstruktur zugeordnet werden können, sind unterstrichen.

Eine derartige Reflexlagenverschiebung muß nach Ausschluß sonstiger Fehler auf einen Fehler im Strukturmodell hinweisen, d. h. das aus der Einkristallstrukturanalyse abgeleitete und zur Simulation verwendete Strukturmodell ist nicht geeignet, um die reale Elektronendichteverteilung *im Detail* korrekt zu beschreiben. Reflexlagenverschiebungen dieser Art sind von fehlgeordneten Kristallen bekannt (z. B. Stapelfehlordnung bei Schichtsilikaten^[788]), sie können Ausdruck eines vorhandenen Verzerrungsfeldes sein (*uniform strain*), oder von gefügeinduzierter Restspannung (*residual stress*; = Eigenspannungen einer Substanz zwischen verschiedenen Gefüge- oder Phasenbereichen einer Probe, ausgelöst z. B. durch thermische oder mechanische Belastungen oder infolge einer Phasenumwandlung/-ausscheidung^[789], mit gehäuftem Auftreten auch bei speziellen Probengeometrien, z. B. bei dünnen Filmen^[790]). Die genannten Effekte können ganz allgemein zu einer in Vorzeichen und Ausmaß verschiedenen Reflexlagenverschiebung führen, jedoch sind mit ihnen zumeist weitere besondere Beugungsphänomene, wie eine asymmetrische Form und/oder eine Verbreiterung der Reflexprofile, verbunden, die im Falle des IrZn_3 nicht beobachtet werden (bzw. als im Auftreten vernachlässigbar gering eingestuft werden können).

Eine weitere Ursache für das beobachtete Phänomen stammt aus dem Gebiet der aperiodischen Kristalle. Reflexlagenverschiebungen der beschriebenen Art beobachtet man hier im Realraum (E_{\parallel}) in Abhängigkeit einer Variation der Komponente des orthogonalen Raumes (E_{\perp}), d. h. infolge einer *phasonischen* Verzerrung. Ein Beispiel hierfür zeigt Abb. 237. Die Reflexlagenverschiebung korreliert hierbei linear mit dem Betrag und Vorzeichen der für den einzelnen Reflex vorhandenen Q_{per} -Komponente (siehe hierzu Abb. 2 in [791]).

Nachweis und quantitative Analyse von Abweichungen der Realstruktur zum aus Einkristalldaten bestimmten Strukturmodell mittels Profilanalyse nach der Rietveld-Methode Die quantitative Be-

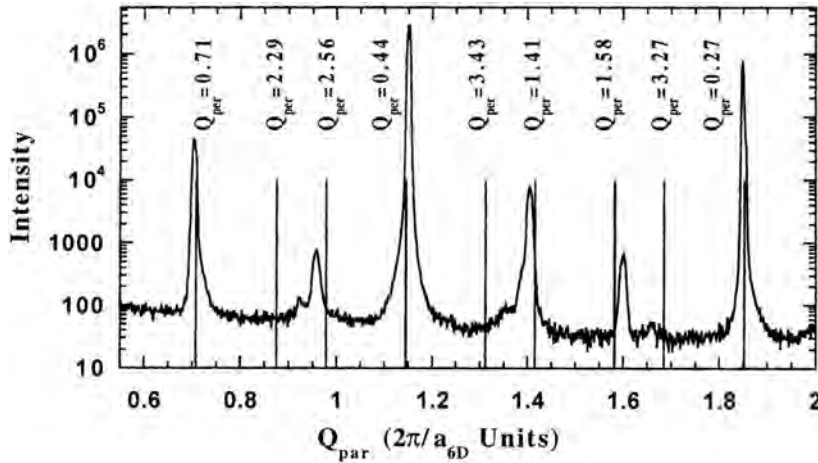


Abb. 237: Verschiebungen der Reflexlagen (Bragg-Orte) aufgrund linearer Phasonenverzerrung (*linear phason strain*). Abgebildet ist ein sogenannter Q -Scan ($Q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$, die Q -Skala ist unabhängig von der Meßmethodik und der Wellenlänge) entlang einer fünfzähligen Achse gemessen an einem Einkristall einer ikosaedrisch quasikristallinen Phase der ungefähren Zusammensetzung $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$. Die Größe Q_{par} (par = *parallel*) kennzeichnet einen dreidimensionalen reziproken Unterraum (Dimension von $Q_{\text{par}} = \text{L}^{-1}$) und Q_{per} (per = *perpendicular* = senkrecht) den dazu orthogonalen dreidimensionalen Unterraum des (3+3)-dimensionalen Produktraumes, in dem das ikosaedrische Gitter eingebettet ist. Der sechsdimensionale ikosaedrische Gitterparameter beträgt $a_{6\text{D}} = 735 \text{ pm}$. Die daraus abgeleiteten idealen Reflexlagen, entsprechend einer perfekten ikosaedrischen Symmetrie, sind mittels senkrechter Linien markiert. (in leicht veränderter Darstellung entnommen aus [791]).

schreibung des Phänomens erfolgt auf der Basis der Differenzen in den Reflexpositionen

$$\Delta_{hkl} = 2\theta_{(o)} - 2\theta_o \quad (21.2.1)$$

Die Schreibweise $2\theta_{(o)}$ für den *beobachteten* Beugungswinkel soll andeuten, daß es sich im Zusammenhang mit der Struktur des IrZn_3 um einen *Erwartungswert* für den Beugungswinkel handelt, dessen Berechnung auf der Grundlage des Strukturmodells der *gemittelten* Struktur erfolgt. Demgegenüber kann die tatsächlich zu beobachtende Position des Reflexes, $2\theta_o$, durch eine inkommensurable Modulation deutlich davon abweichen. Der durch $2\theta_{(o)}$ beschriebene *Bragg-Ort* eines Reflexes der Überstruktur ergibt sich in der *Rietveld*-Verfeinerung aus dem nach der quadratischen *Braggschen* Gleichung für das hexagonale Kristallsystem

$$\sin^2 \theta_c = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c} \right)^2 l^2 \right] \quad (21.2.2)$$

berechneten Beugungswinkel zuzüglich einer frei verfeinerten Ursprungsverschiebung Δ_0

$$2\theta_{(o)} = 2\theta_c + \Delta_0. \quad (21.2.3)$$

Ein Strukturmodell, das die Inkommensurabilität der Struktur möglichst realitätstreu erfassen will, muß sich also daran messen lassen, wie gut die Differenz in den Reflexpositionen Δ_{hkl} durch die spezifische Wahl der Modulationsparameter beschrieben wird, d.h. wie vollständig das Einführen einer Modulation die Differenzen zum Verschwinden bringt. Umgekehrt sollte sich anhand der Abweichungen auf die Art der vorliegenden Modulation und den(die) Modulationsvektor(en) schließen lassen, zumindest „im Prinzip“. Hier muß allerdings betont werden, daß es sich im vorliegenden Fall nicht um das „klassische“ Bild einer inkommensurabel modulierten

Struktur handelt, bei der sich Haupt- und Satellitenreflexe „leicht“ zuordnen und sich die zur Indizierung des Beugungsbildes zusätzlich benötigten Vektoren „einfach“ bestimmen ließen. Man vergleiche hierzu die in Abschnitt 20.1 abgebildeten Elektronenbeugungsaufnahmen.

In der praktischen Bestimmung der Reflexverschiebungen Δ_{hkl} wurden die $2\theta_{(o)}$ -Werte auf Grundlage der bestmöglichen integralen Profilanpassung nach der *Rietveld*-Methode unter Berücksichtigung der Nullpunktverschiebung Δ_0 bestimmt. Die tatsächlichen Reflexlagen $2\theta_o$ wurden für dasselbe Diffraktogramm mittels einer Suchroutine basierend auf der Berechnung der zweiten Ableitung des gemessenen Profils mit anschließender Analyse der Lage der Wendepunkte bestimmt. Tab. 143 enthält die nach Gl. (21.2.1) berechneten Verschiebungswerte für 27 Reflexe, wovon 12 der Basisstruktur entsprechen, so daß die verbleibenden 15 der Überstruktur zugeordnet werden können. Für die getroffene Auswahl der 27 Reflexe lassen sich die Differenzen Δ_{hkl} erfahrungsgemäß gut bestimmen, da die Reflexe hinreichende Intensitäten besitzen und nur gering von anderen Reflexen überlagert werden, sich also sowohl gut verfeinern lassen, als auch innerhalb des Suchalgorithmusses unabhängig von den Werten der Gitterparameter wiedergefunden werden.

Das Ergebnis einer typischen *Rietveld*-Verfeinerung in der kommensurablen Näherung eines Strukturmodells mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik zeigt Abb. 236. Die zur Analyse der Reflexlagenverschiebungen ausgewählten Reflexe sind darin durch ihre *Millerschen* Indizes gekennzeichnet. Reflexe, die der Basisstruktur zugeordnet werden können, sind unterstrichen; deutlich erkennbar ist dann die sehr viel bessere Anpassung dieser Reflexe. Die Überstruktureffekte sind dagegen vergleichsweise schlecht angepasst, mit den deutlichsten Abweichungen für die Reflexe 101 , 201 , $3\bar{2}1$, $5\bar{1}1$ und 262 .

Verfeinerungsstrategie Um die so bestimmten Gitterparameter möglichst zuverlässig vergleichen zu können, wurde die *Rietveld*-Verfeinerung für alle Proben nach derselben Vorgehensweise durchgeführt. Der zu verfeinernde Messbereich wurde auf das Intervall $12^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$ begrenzt und die zugrundeliegenden Intensitätskurven einer Basislinienkorrektur unterzogen, um insbesondere den primärstrahlbedingten Anstieg der Untergrundintensität im niedrigen Beugungswinkelbereich, $2\theta < 30^\circ$, zu bereinigen. Um das Vorkommen negativer Zählraten nach der Basislinienkorrektur zu vermeiden wurden alle Intensitätswerte um einen konstant gleichen Betrag erhöht, so daß das globale Minimum der Zählraten den relativ geringen positiven Wert von 100 erhielt. Da sich durch die vorgenommene Korrektur bereits ein im wesentlichen geradliniger Verlauf der Basislinie erzielen ließ, konnte die Anzahl der zu verfeinernden Koeffizienten des zur Modellierung des Untergrundes verwendeten Polynoms auf ein Minimum reduziert werden; insgesamt wurden lediglich die ersten drei Koeffizienten verfeinert. Zusätzlich zu einem allgemeinen Skalierungsfaktor, der Nullpunktverschiebung Δ_0 und den hexagonalen Gitterparametern a und c wurden ein weiterer Reflexformparameter und die Halbwertsbreitenparameter W und V , im Ganzen also zehn Parameter, verfeinert. Alle Schritte der *Rietveld*-Verfeinerung und Auswertung wurden mit der X'Pert-Software für neun ausgewählte, annähernd gleichmäßig über das Homogenitätsgebiet des IrZn_3 verteilte Proben ausgeführt. In drei Fällen wurden die Verfeinerungen an Diffraktogrammen von in unabhängigen Umsetzungen präparierten Proben gleicher Zusammensetzung vorgenommen. Die auf die geschilderte Weise bestimmten Reflexlagenverschiebungen sind in Tab. 143 aufgelistet. Ausgewählte weitere Resultate der *Rietveld*-Verfeinerungen sind in Tab. 144 zusammengefasst und in Abb. 238 graphisch aufgetragen.

Tab. 143: Experimentell bestimmte Reflexverschiebungen Δ_{hkl} des IrZn_3 innerhalb ihres Homogenitätsgebietes.

$hklmn$			Reflexverschiebungen $\Delta_{hkl}/^\circ$ der Proben								
Basiss.	Übers.	(3+2)-d.	wh94	wh63	sk02	al02	wh101	wh95	wh96	wh103	wh104
	101	0021 $\bar{1}$	+0,10	+0,07	+0,10	+0,08	+0,09	+0,10	+0,06	+0,08	+0,05
	111	102 $\bar{1}0$	-0,05	-0,09	-0,07	-0,08	-0,10	-0,02	-0,09	-0,08	-0,08
	201	012 $\bar{1}0$	-0,31	-0,22	-0,23	-0,22	-0,22	-0,25	-0,17	-0,08	-0,13
100	3 $\bar{1}0$	10000	-0,04	-0,04	-0,03	-0,03	-0,02	-0,01	+0,02	-0,01	+0,03
	3 $\bar{2}1$	1 $\bar{1}2\bar{1}0$	+0,29	+0,14	+0,18	+0,14	+0,12	+0,19	+0,14	+0,10	+0,08
	2 $\bar{1}2$	0140 $\bar{1}$	-0,02	-0,07	-0,05	-0,07	-0,09	-0,08	-0,06	-0,07	-0,05
	022	$\bar{1}140\bar{1}$	-0,25	-0,17	-0,18	-0,17	-0,16	-0,14	-0,13	-0,06	-0,08
	031	0 $\bar{1}21\bar{1}$	-0,16	-0,09	-0,11	-0,09	-0,05	-0,07	-0,08	-0,01	-0,04
	212	1040 $\bar{1}$	+0,24	+0,10	+0,14	+0,13	+0,09	+0,13	+0,05	+0,09	+0,04
001	003	00300	-0,05	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	-0,03	-0,02	-0,04	-0,10	-0,02	$\pm 0,00$
	4 $\bar{1}1$	1 $\bar{1}21\bar{1}$	+0,13	+0,09	+0,10	+0,10	+0,08	+0,10	+0,10	+0,05	+0,10
	312	$\bar{1}240\bar{1}$	-0,27	-0,20	-0,21	-0,20	-0,15	-0,18	-0,13	-0,13	-0,16
101	3 $\bar{1}3$	10300	-0,01	-0,03	$\pm 0,00$	-0,03	-0,01	-0,02	-0,03	-0,02	-0,01
110	410	2 $\bar{1}000$	-0,01	+0,05	$\pm 0,00$	-0,03	-0,02	-0,02	-0,04	-0,03	-0,02
	042	1140 $\bar{1}$	+0,13	+0,01	+0,07	+0,03	$\pm 0,00$	+0,09	+0,01	+0,04	-0,01
	5 $\bar{1}1$	022 $\bar{1}0$	-0,42	-0,29	-0,28	-0,26	-0,22	-0,23	-0,21	-0,22	-0,17
	5 $\bar{3}2$	$\bar{2}140\bar{1}$	-0,33	-0,19	-0,19	-0,19	-0,15	-0,23	-0,12	-0,11	-0,10
200	6 $\bar{2}0$	20000	-0,02	+0,06	$\pm 0,00$	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01	-0,03	-0,02
111	413	2 $\bar{1}300$	+0,01	-0,03	$\pm 0,00$	-0,03	-0,02	-0,01	-0,03	-0,03	$\pm 0,00$
201	6 $\bar{2}3$	2 $\bar{2}300$	-0,01	-0,03	$\pm 0,00$	-0,02	-0,01	-0,01	-0,02	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
210	700	3 $\bar{2}000$	-0,01	-0,06	$\pm 0,00$	-0,04	-0,02	-0,02	-0,01	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
002	006	00600	+0,05	-0,04	+0,01	-0,02	-0,01	+0,02	+0,01	-0,01	+0,05
	8 $\bar{3}2$	0340 $\bar{1}$	-0,11	-0,18	-0,11	-0,13	-0,08	-0,12	-0,11	-0,09	-0,09
	262	$\bar{3}340\bar{1}$	-0,36	-0,29	-0,30	-0,23	-0,23	-0,25	-0,21	-0,21	-0,20
102	3 $\bar{1}6$	1 $\bar{1}600$	+0,02	$\pm 0,00$	+0,01	-0,03	+0,02	+0,01	$\pm 0,00$	+0,01	+0,01
211	703	21300	-0,01	-0,05	+0,01	-0,03	-0,01	+0,02	+0,01	$\pm 0,00$	-0,01
300	9 $\bar{3}0$	30000	$\pm 0,00$	-0,05	$\pm 0,00$	-0,02	$\pm 0,00$	+0,02	+0,01	+0,03	-0,01
		$\langle \Delta_{hkl} \rangle$	-0,01	-0,02	-0,00	-0,03	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	+0,00
Basiss.	$n = 12$	$\sigma(\Delta_{hkl})$	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02
		$\Sigma(\Delta_{hkl})$	0,7	1,6	0,1	0,7	0,3	0,3	1,2	0,4	0,4
		$\langle \Delta_{hkl} \rangle$	-0,09	-0,09	-0,08	-0,08	-0,07	-0,07	-0,07	-0,05	-0,06
Übers.	$n = 15$	$\sigma(\Delta_{hkl})$	0,23	0,15	0,16	0,14	0,12	0,15	0,11	0,10	0,09
		$\Sigma(\Delta_{hkl})$	58,7	27,8	29,3	24,0	19,2	25,9	15,5	11,9	11,2
Gesamt	$n = 27$	$\Sigma(\Delta_{hkl})$	32,9	16,2	16,4	13,6	10,8	14,6	9,1	6,8	6,4

Statistik der Reflexlagenverschiebung Als zusätzliche Informationen sind in Tab. 143 auch die Mittelwerte $\langle \Delta_{hkl} \rangle$ und deren Standardabweichungen $\sigma(\Delta_{hkl})$ angegeben, die, für Basis- und Überstrukturreflexe getrennt berechnet, das unterschiedliche Ausmaß der Verschiebung für diese Reflexklassen quantitativ belegen. Aufgrund der hohen Standardabweichungen wird aber auch klar, daß das Verhalten innerhalb einer Reflexklasse, insbesondere jener der Überstrukturreflexe, ebenfalls sehr unterschiedlich ausfallen kann. Als Kennzahl, die den allgemeinen Trend wider-

spiegelt, wird mit

$$\Sigma(\Delta_{hkl}) = \frac{1}{n} \sum_{hkl}^n \Delta_{hkl}^2 \cdot 10^3 \quad (21.2.4)$$

eine Fehlerquadratsumme definiert, mit n als der Zahl der in die Berechnung eingehenden Reflexe. Berechnet man $\Sigma(\Delta_{hkl})$ für die Untermengen der Basis- und Überstrukturreflexe getrennt, dann zeigt sich deutlich, daß das Phänomen der Reflexlagenverschiebung im Rahmen der zu veranschlagenden Toleranzen auf die Untermenge der Überstrukturreflexlagen beschränkt bleibt, während die Untermenge der Basisstrukturreflexlagen davon nicht betroffen ist (Tab. 143; die Basisstrukturreflexe dienen dadurch als „natürliche“ Kontrollgruppe, um die Größe des statistischen Fehlers in der Reflexlagenbestimmung abzuschätzen, wodurch es erst möglich ist, den Verschiebungen der Überstrukturreflexe eine statistische Signifikanz beizumessen – unter der Annahme, daß die praktische Bestimmung der Reflexlagen dieser Reflexgruppe mit statistischen Fehlern in derselben Größenordnung behaftet sein wird).

Die Variation der Reflexlagenverschiebung mit der Zusammensetzung der Probe korreliert – wie sich im weiteren Verlauf dieses Kapitels zeigen wird – gut mit der Variation der Modulationsvektorkomponenten eines zweidimensional inkommensurabel modulierten Strukturmodells, kontrastiert aber mit der linearen Variation der Gitterparameter (vgl. Tab. 144 und Abb. 238).

Tab. 144: Ausgewählte Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an IrZn_3 . Die Proben sind nach zunehmendem, nominellen Ir-Gehalt geordnet. Den jeweiligen *Rietveld*-Verfeinerungen lag das Strukturmodell des IrZn_3 in der kommensurablen Näherung zugrunde. Angegeben sind die verfeinerten Gitterparameter in der Überstrukturelementarzelle (a' , c') und die daraus abgeleiteten Werte für eine ω - IrZn_2 entsprechende Basiszelle ($a = a'/\sqrt{7}$, $c = c'/3$), jeweils ergänzt durch die c/a -Verhältnisse. Den Abschluß bilden die verfeinerte Ursprungsverschiebung Δ_0 und die Residualwerte der Profil- (R_P) und Bragg-Ort-Anpassung (R_B). Zusammensetzung der mit * markierten Probe wurde aufgrund der in Tab. 143 indizierten Verschiebungswerte und nach Prüfung der Zusammensetzung mittels EDX um 0,6 gegenüber dem nominalen Wert erniedrigt.

Probe	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	Gitterparameter (verfeinert und berechnet)						$\Delta_0/^\circ (2\theta)$	Residualwerte	
		a'/pm	c'/pm	c'/a'	a/pm	c/pm	c/a		$R_P/\%$	$R_B/\%$
wh94	23,8*	1118,64(3)	795,62(3)	0,711	422,81	265,21	0,627	0,066(1)	11,29	8,72
wh63	24,0	1118,70(7)	796,21(6)	0,712	422,83	265,40	0,628	0,055(3)	29,26	24,98
sk02	24,0	1118,55(5)	796,14(5)	0,712	422,77	265,38	0,628	0,131(2)	16,20	11,75
al02	24,0	1118,20(6)	796,61(5)	0,712	422,64	265,54	0,628	0,053(2)	28,87	22,12
wh101	24,4*	1117,24(5)	796,94(4)	0,713	422,28	265,65	0,629	0,061(2)	11,30	15,86
irzn58	24,7	1116,85(4)	797,79(4)	0,714	422,13	265,93	0,630	0,043(2)	15,37	12,59
wh95	25,0	1116,45(3)	798,32(3)	0,715	421,98	266,11	0,631	0,087(1)	10,27	9,26
stw05	25,1	1116,11(5)	798,73(5)	0,716	421,85	266,24	0,631	0,058(3)	23,94	20,28
wh102	25,5	1115,26(4)	799,88(3)	0,717	421,53	266,63	0,633	0,084(2)	11,72	15,87
wh96	25,6	1115,00(4)	799,95(3)	0,717	421,43	266,65	0,633	0,086(2)	10,00	12,48
wh103	26,2	1114,69(4)	800,33(4)	0,718	421,31	266,78	0,633	0,083(2)	11,36	18,22
wh104	26,6	1113,56(4)	801,60(4)	0,720	420,89	267,20	0,635	0,080(2)	11,18	18,21

Die Fülle der untersuchten Proben dient hierbei vor allem auch dazu, die generelle Reproduzierbarkeit der verfeinerten Gitterparameter und damit indirekt die generelle Reproduzierbarkeit der Synthese des IrZn_3 zu illustrieren.

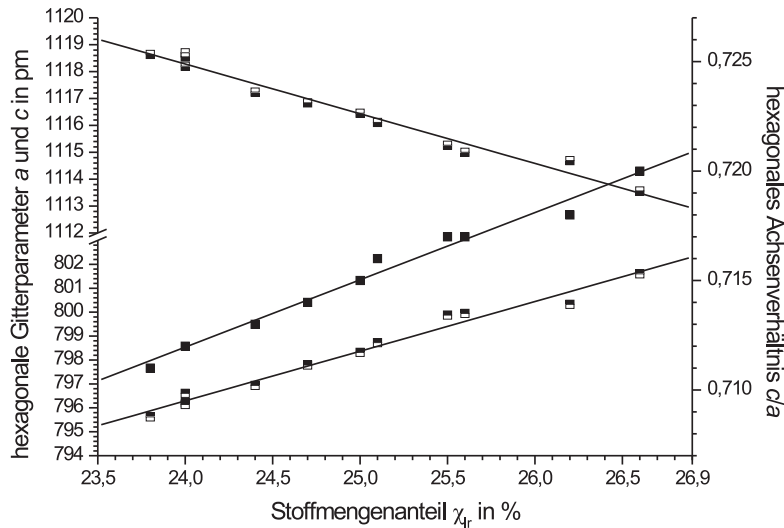


Abb. 238: Auftragung der hexagonalen Gitterparameter a und c (halbgefüllte Quadrate, linke Ordinate) für zwölf ausgewählte Proben des IrZn_3 (vgl. Tab. 144), sowie der daraus gebildeten Achsenverhältnisses c/a (gefüllte Quadrate, rechte Ordinate), gegen den Ir-Stoffmengenanteil χ_{Ir} .

Die graphische Auftragung von einer Auswahl der in Tab. 144 enthaltenen Werte zeigt Abb. 238. Der Verlauf der verfeinerten Werte im Homogenitätsgebiet des IrZn_3 kann in den abgebildeten Fällen sehr gut durch lineare Funktionen angenähert werden. Durch lineare Regression können Bestimmungsgleichungen für die hexagonalen Gitterparameter,

$$a(\chi_{\text{Ir}}) = -1,8(1) \times 10^2 \chi_{\text{Ir}} + 1163(2), \text{ und} \quad (21.2.5)$$

$$c(\chi_{\text{Ir}}) = 2,1(1) \times 10^2 \chi_{\text{Ir}} + 746(2), \quad (21.2.6)$$

und das hexagonale Achsenverhältnis,

$$c/a(\chi_{\text{Ir}}) = 0,31(1) \chi_{\text{Ir}} + 0,638(3), \quad (21.2.7)$$

erhalten werden. Die Korrelationskoeffizienten betragen

$$R(a \text{ vs. } \chi_{\text{Ir}}) = -0,988,$$

$$R(c \text{ vs. } \chi_{\text{Ir}}) = 0,989, \text{ sowie}$$

$$R(c/a \text{ vs. } \chi_{\text{Ir}}) = 0,993.$$

Die Formeln erlauben die Abschätzung der Gitterparameter und des hexagonalen Achsenverhältnisses aus der Kenntnis des Ir-Stoffmengenanteils. Der lineare Zusammenhang ist dabei über das gesamte Homogenitätsgebiet der Phase gut erfüllt.

21.3 Entwicklung eines inkommensurabel modulierten Strukturmodells des IrZn_3

Einleitung Die bisher entwickelten Modellvorstellungen zur Struktur des IrZn_3 erweisen sich innerhalb des experimentellen Rahmens in dem sie abgeleitet wurden, d.h. als theoretische Lösung

konkreter experimenteller Problemstellungen, und trotz der offensichtlichen Mängel in einzelnen Punkten, als zutreffend.

Die modellimmanenten Beschränkungen der vorhergehenden Strukturbeschreibungen lassen sich allerdings auflösen, wenn man die Struktur des IrZn_3 als inkommensurabel moduliert auffasst. Dies soll im folgenden verdeutlicht werden.

21.3.1 Zur Korrespondenz der Strukturbeschreibungen

Unabhängig davon, ob man eine Beschreibung der Struktur in der kommensurablen Näherung der Überstruktur oder als inkommensurabel modulierte Struktur vorzieht, liegt beiden Strukturbeschreibungen eine gemeinsame Basisstruktur der idealen Zusammensetzung IrZn_2 zugrunde, die hier aufgrund ihrer Stellung im Gruppe-Untergruppe-Stammbaum auch als Aristotyp bezeichnet wird. In der Überstruktur äußert sich die strukturelle Ausdifferenzierung durch die spezifische Umdekoration von Basisstrukturpositionen mit Atomen der anderen Sorte, $\text{Ir} \rightarrow \text{Zn}$, oder Pseudo-Leerstellen, $\text{Zn} \rightarrow \square$. Dies wird durch die Schreibweise $(\text{Ir}_5\text{Zn}_2)(\text{Zn}_{13}\square)$ verdeutlicht, die sich zur Summenformel IrZn_3 reduziert. Die Zusammensetzung IrZn_3 bleibt auch im Bild der inkommensurabel modulierten Struktur erhalten, allerdings nur im Mittel, wohingegen die lokale Zusammensetzung durch die Modulationsfunktion der Besetzungsfaktoren bestimmt wird. Die Parameter ζ und λ sind daher funktional von der Modulation abhängig und als Folge der Inkommensurabilität *kontinuierlich* veränderlich (dies im Unterschied zu ihrer Verwendung in Gleichung 28.1.2, wo sie die *diskrete* Variation der allgemeinen Summenformel für die repräsentativen Mitglieder einer Strukturfamilie modellieren). Zur Veranschaulichung mag das folgende Formelschema dienen:

$$\begin{aligned} \text{IrZn}_2 &\Rightarrow \text{Basisstruktur (Aristotyp)} \\ (\text{Ir}_5\text{Zn}_2)(\text{Zn}_{13}\square) &\Rightarrow \text{kommensurable Näherung mit } \sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c \text{ Metrik} \\ (\text{Ir}_{1-\zeta}\text{Zn}_\zeta)(\text{Zn}_{2-\lambda}\square_\lambda) &\Rightarrow \text{inkommensurabel modulierte Beschreibung mit } \underline{\zeta, \lambda = f(\mathbf{q})} ! \end{aligned}$$

Die Korrespondenz der Strukturbeschreibungen wird in der gewählten Formelschreibweise

$$(\text{Ir}_5\text{Zn}_2)(\text{Zn}_{13}\square) \cong (\text{Ir}_{0,71}\text{Zn}_{0,29})(\text{Zn}_{1,86}\square_{0,14}), \quad (21.3.1)$$

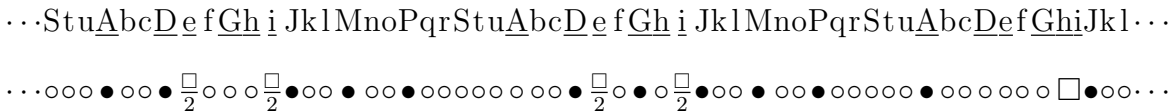
offenbar, die lediglich unterschiedliche Normierungen auf die Gesamtatomzahl darstellen.

21.3.2 Ein qualitatives Modell der inkommensurablen Modulation

Aus den vorherigen Überlegungen zur Entwicklung der Defektmodelle und zur Korrespondenz der Strukturbeschreibungen lässt sich ein qualitatives Bild der Modulation ableiten. Qualitativ soll in diesem Zusammenhang bedeuten, daß sich aus der Kenntnis der kommensurablen Näherungsstruktur mit $\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c$ Metrik Aussagen über die Art der Modulationsfunktion machen lassen, insofern diese den Randbedingungen folgen muß, nach denen sich die kommensurable Überstruktur als Grenzfall aus der inkommensurablen Modulation der Basisstruktur des IrZn_2 ergibt. Aus der Analyse der Defektmodelle ergibt sich so die Notwendigkeit einer *displazierten Modulation* vor allem der Zn- und in geringerem Maße auch der Ir-Atomlage als strukturelle

Antwort auf die Defektbildung innerhalb der primären Netze. Die in Gl. (21.3.1) vorgenommene Formelschreibweise illustriert, daß außerdem auch eine *Modulation der Besetzungsfaktoren* erfolgen muß, um die spezifische Dekoration der Atomlagen mit Zn-Atomen und Leerstellen korrekt wiederzugeben. Eine *Modulation der Auslenkungsparameter* erscheint zunächst ebenfalls sinnvoll, bedenkt man die beobachtete Verteilung der anisotropen Auslenkungsamplituden vor allem innerhalb der primären Netze der kommensurablen Näherungsstruktur über mehrere Größenordnungen. Anzunehmen ist allerdings, daß dieser Effekt vor allem auf die im kommensurablen Fall unzureichende Beschreibung der experimentellen Elektronendichte durch das Strukturmodell zurückzuführen ist, und sich die Auslenkungsamplituden der Atome infolge der displaziven Modulation einander angleichen. Des weiteren bleibt eine Modulation der Auslenkungsparameter im folgenden unberücksichtigt, da alle (3+2)-dimensionalen Verfeinerungen dieser Arbeit auf der Grundlage von Röntgenpulverdaten vorgenommen werden, so daß, zur Erhaltung eines akzeptablen Reflex-zu-Parameter-Verhältnisses auf die Hinzunahme zu vieler, in ihrer Bedeutung für die Beschreibung der experimentellen Elektronendichte geringer werdenden, Parameter verzichtet wird.

Einen anschaulichen (und vermutlich vereinfachend falschen) Eindruck der inkommensurablen Modulation in der Kristallstruktur des IrZn₃ gibt das nachfolgende Schema:



Die inkommensurable Modulation wird darin im wesentlichen auf eine Besetzungsmodulation zurückgeführt, die eine displazive Modulation zur Folge hat. Die Kristallstruktur des IrZn₃ ist darin als lineare, sich unendlich oft wiederholende Sequenz (A . . . u)_∞ symbolisiert (siehe Abb. 216 zur Begründung dieser Darstellung). Die Lagen des primären Netzes sind hierbei durch kleine, solche des sekundären Netzes durch große Buchstaben symbolisiert, wovon die Lagen, die einer Besetzungsmodulation unterliegen, durch Unterstreichung hervorgehoben sind. In den primären Netzen besteht die Besetzungsmodulation aus einer *Partialbesetzung* der Form Zn ↔ □. Die displazive Modulation, der vor allem die Zn-Atome (○) des primären Netzes unterliegen, kann als eine unmittelbare Reaktion auf die modulierte Verteilung der Leerstellen (□) angesehen werden. Ebenso, nämlich als Folge der modulierten Verteilung der Leerstellen, dürfte die Besetzungsmodulation der Atomlagen des sekundären Netzes zu verstehen sein, die wesentlich deren Dekoration durch Ir-Atome (●) bestimmt. Die Besetzungsmodulation entspricht hier einer *Mischbesetzung*, symbolisch Ir ↔ Zn. Die atomaren Hyperflächen im orthogonalen zweidimensionalen Hyperraum zerfallen also jeweils in zwei Bereiche, Zn ↔ □ für die Partialbesetzung und Ir ↔ Zn für die Mischbesetzung, deren relative Größenverhältnisse eindeutig durch die stöchiometrische Zusammensetzung der Phase bestimmt sind, z. B. im Fall der Idealzusammensetzung

$$\text{IrZn}_3 \cong (\text{Ir}_5\text{Zn}_2)(\text{Zn}_{13}\square) \cong (\text{Ir}_{0,71}\text{Zn}_{0,29})(\text{Zn}_{1,86}\square_{0,14}) \cong (\text{Ir}, \text{Zn})(\text{Zn}, \square)_2 \quad (21.3.2)$$

zu Zn : □ = 13 : 1 bzw. Ir : Zn = 5 : 2.

21.3.3 Bestimmung der Modulationsvektoren und fünfdimensionalen Superraumgruppe

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnittes erläutert ist die der inkommensurabel modulierten Struktur zugrundeliegende Basisstruktur einfach auszumachen. Es handelt sich um IrZn₂ in der Struktur der hexagonalen oder trigonalen ω -Phase (d. h. eine AlB₂-Typ analoge Struktur mit speziellem c/a -Verhältnis). Als Symmetrie der Basisstruktur kommen deshalb zunächst die Raumgruppen $P6/mmm$ (Nr. 191) und $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) in Betracht.

Bevor jedoch hierüber, anhand der zu überprüfenden systematischen Auslöschungen, eine Entscheidung getroffen werden kann, ist es zuerst notwendig, eine für alle beobachteten Reflexe konsistente Indizierung zu finden. Hierzu muß zunächst die Lage der Basis- und insbesondere die der Modulationsvektoren bestimmt werden. Die Indizierung der Basisreflexe erfolgt hierbei in der herkömmlichen Weise,

$$\mathbf{B}_{hkl} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*, \quad (21.3.3)$$

durch ein Tripel von *Millerschen* Indizes. Die weitere Indizierung der Satellitenreflexe erfordert zwei zusätzliche ganzzahlige Indizes, $m_1 \vee m_2 \neq 0$, so daß mit

$$\mathbf{S}_{hklm_i} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* + \sum_{i=1}^d m_i \mathbf{q}_i \quad (21.3.4)$$

alle Reflexe indiziert werden können. Die Indizierung der Basisreflexe nach Gl. (21.3.3) stellt also einen Spezialfall der allgemeineren Gl. (21.3.4) für alle Reflexe dar. Satellitenreflexe unterscheiden sich in ihrer Indizierung von Basisreflexen so durch mindestens einen, von Null verschiedenen Index m_i . Anstelle der m_i läßt sich die Indizierung durch ein Quintupel *Millerscher* Indizes alternativ auch in der Schreibweise $hklmn$ darstellen. Zwei zusätzliche Indizes bedingen nach Gl. (21.3.4) zwei zusätzliche Vektoren \mathbf{q}_i , die nun aber, begründet durch die Dreidimensionalität des Raumes, linear abhängig von den bereits eingeführten Basisvektoren $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ sein müssen:

$$\mathbf{q}_i = \sigma_{i1} \mathbf{a}^* + \sigma_{i2} \mathbf{b}^* + \sigma_{i3} \mathbf{c}^*. \quad (21.3.5)$$

Diese zusätzlichen Vektoren \mathbf{q}_i sind die Modulationsvektoren und die σ_{ij} ihre Komponenten bezüglich der Basisvektoren. Bei dem auf solche Weise durch die fünf genannten Vektoren $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$ erzeugten mathematischen Objekt handelt es sich nicht mehr um ein Gitter, sondern um ein sogenanntes \mathbb{Z} -Modul, der Verallgemeinerung des Gitterbegriffes auf aperiodische Kristalle. Aus Gründen der Symmetrie stehen die Komponenten σ_{ij} der Modulationsvektoren \mathbf{q}_i miteinander in Beziehung, es gilt

$$\mathbf{q}_1 = \sigma_{11} \mathbf{a}^* + \sigma_{12} \mathbf{b}^* + \sigma_{13} \mathbf{c}^*, \quad (21.3.6)$$

$$\mathbf{q}_2 = \sigma_{21} \mathbf{a}^* + \sigma_{22} \mathbf{b}^* + \sigma_{23} \mathbf{c}^* = -\sigma_{12} \mathbf{a}^* + (\sigma_{11} + \sigma_{12}) \mathbf{b}^* + \sigma_{23} \mathbf{c}^*. \quad (21.3.7)$$

Die hexagonale Symmetrie bedingt einen dritten, hierzu äquivalenten Vektor

$$\mathbf{q}_3 = \sigma_{31} \mathbf{a}^* + \sigma_{32} \mathbf{b}^* + \sigma_{33} \mathbf{c}^* \quad (21.3.8)$$

der nach

$$\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1 \quad (21.3.9)$$

linear abhängig von den zuvor genannten Modulationsvektoren ist, weshalb sich seine Komponenten, ausgedrückt in denen des zuerst definierten Vektors \mathbf{q}_1 , zu

$$\mathbf{q}_3 = -(\sigma_{11} + \sigma_{12}) \mathbf{a}^* + \sigma_{11} \mathbf{b}^* + (\sigma_{23} - \sigma_{13}) \mathbf{c}^* \quad (21.3.10)$$

ergeben. Zusammen mit den inversen \mathbf{q} -Vektoren ergeben sich so, der Symmetrie des hexagonalen Gitters entsprechend, sechs Fundamentalvektoren

$$\pm \mathbf{q}_1, \pm \mathbf{q}_2, \pm \mathbf{q}_3. \quad (21.3.11)$$

Im echt kommensurablen Fall (hochgestellter Index „c“, *lock-in* Phase) koinzidieren die Modulationsvektoren mit den reziproken Gittervektoren einer Überstrukturelementarzelle des IrZn₃ mit ($\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c$)-Metrik. Die Indizierung aller Reflexe gelingt dann mit den Vektoren

$$\mathbf{q}_1^c = \frac{2}{7} \mathbf{a}^* + \frac{1}{7} \mathbf{b}^* + \frac{1}{3} \mathbf{c}^*, \quad (21.3.12)$$

$$\mathbf{q}_2^c = -\frac{1}{7} \mathbf{a}^* + \frac{3}{7} \mathbf{b}^* - \frac{1}{3} \mathbf{c}^*, \quad (21.3.13)$$

$$\left(\mathbf{q}_3^c = -\frac{3}{7} \mathbf{a}^* + \frac{2}{7} \mathbf{b}^* \pm \frac{0}{3} \mathbf{c}^* \right). \quad (21.3.14)$$

Der Vektor \mathbf{q}_3 wird zwar nach Gl. (21.3.9) zur Indizierung explizit nicht benötigt, ist der Vollständigkeit halber aber jeweils mit angegeben. Im kommensurablen Fall sind alle Komponenten der Modulationsvektoren rationale Zahlen. Dies ändert sich mit Einsetzen der inkommensurablen Modulation (hochgestellter Index „ic“). Im speziellen Fall des IrZn₃ sind dann nur noch die Komponenten in Richtung der \mathbf{c}^* -Achse durch rationale Zahlen, nämlich unverändert als Vielfache von 1/3, beschreibbar. Diejenigen innerhalb der $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Ebene weichen dagegen von den Werten für den kommensurablen Fall ab und lassen sich nur noch durch irrationale Zahlen beschreiben. Die kommensurable Näherung entspricht dann der rationalen Approximation dieser irrationalen Zahlen, die beliebig gut aber nie exakt sein kann. Für den Fall, daß die Abweichungen von den kommensurablen Werten gering ist, spricht man auch vom beinahe-kommensurablen Fall (*near-commensurate*, hochgestellter Index „nc“). Dies entspricht der Situation des IrZn₃. Noch einmal zusammengefasst gilt:

$$\begin{array}{lll} \sigma_{11}^c \in \mathbb{Q} = 2/7 & \sigma_{12}^c \in \mathbb{Q} = 1/7 & \sigma_{13}^c \in \mathbb{Q} = 1/3, \\ \sigma_{11}^{ic} \notin \mathbb{Q} \neq 2/7 & \sigma_{12}^{ic} \notin \mathbb{Q} \neq 1/7 & \sigma_{13}^{ic} \in \mathbb{Q} = 1/3, \\ \sigma_{11}^{nc} \notin \mathbb{Q} \approx 2/7 & \sigma_{12}^{nc} \notin \mathbb{Q} \approx 1/7 & \sigma_{13}^{nc} \in \mathbb{Q} = 1/3, \end{array}$$

mit \mathbb{Q} als Menge der rationalen Zahlen. Im Fall des IrZn₃ lauten die Modulationsvektoren demnach

$$\mathbf{q}_1^{nc} \approx 0,2857 \mathbf{a}^* + 0,1429 \mathbf{b}^* + 1/3 \mathbf{c}^*, \quad (21.3.15)$$

$$\mathbf{q}_2^{nc} \approx -0,1429 \mathbf{a}^* + 0,4286 \mathbf{b}^* + 2/3 \mathbf{c}^*, \quad (21.3.16)$$

$$\left(\mathbf{q}_3^{nc} \approx -0,4286 \mathbf{a}^* + 0,2857 \mathbf{b}^* \right). \quad (21.3.17)$$

Indizierung der Reflexe Eine auf dieser Wahl der Modulationsvektoren gründende Indizierung aller in der $hk0$ -Ebene einer Feinbereichselektronenbeugungsaufnahme beobachteten Reflexe zeigt Abb. 239. Hiermit ist es zum ersten Mal gelungen, dieses, mittels Elektronenbeugung beobachtete Reflexmuster, erschöpfend zu erklären! Dabei entsprechen die zur Simulation verwendeten Modulationsvektoren denen einer durch die erfolgreiche Indizierung erstmal ermöglichten (3+2)-dimensionalen Verfeinerung, und zwar an Pulverdaten der Probe, an der auch die Feinbereichselektronenbeugung vorgenommen wurde (SK1). Die unabhängig durch Elektronen- und Röntgenbeugungsexperimente gewonnenen Ergebnisse zeigen eine ausgesprochen gute Übereinstimmung. Im Folgenden sollen die zur Indizierung und der Beurteilung ihrer Güte noch erforderlichen Schritte erläutert werden.

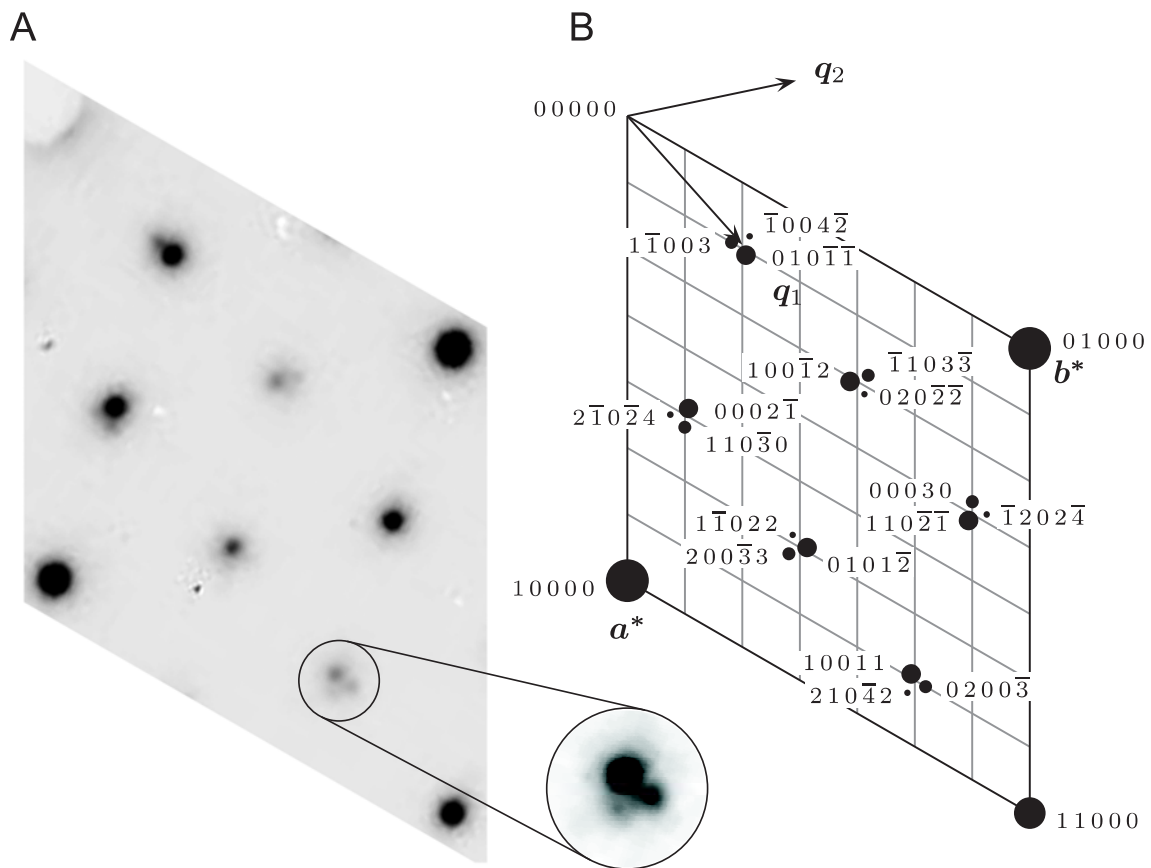


Abb. 239: Ausschnittsvergrößerung der in Abb. 219 im Feinbereichselektronenbeugungsdiagramm eingezeichneten Elementarzelle (A) und schematische Darstellung desselben Bereichs (B). Außer den Basisreflexen sind die in der nullten Schicht des reziproken Raumes zu liegenden Satellitenreflexe zweiter bis vierter Ordnung, d. h. $hkl11$ ($m = 2$), $hkl30$ ($m = 3$), $hkl22$ ($m = 4$) und symmetrieäquivalente Reflexe, für einen Modulationsvektor $\mathbf{q}_1^{\text{nc}} = 0,9366 \cdot \frac{1}{7} \mathbf{a}^* + 1,0003 \cdot \frac{2}{7} \mathbf{b}^* + \frac{1}{3} \mathbf{c}^* \approx 0,1338 \mathbf{a}^* + 0,2858 \mathbf{b}^* + \frac{1}{3} \mathbf{c}^*$ dargestellt. Die Indizierung der Reflexe ist jeweils beigefügt. Der zur Simulation gewählte Modulationsvektor ist zu dem an Pulverdaten derselben Probe (SK1) verfeinerten identisch. Die Ausschnittsvergrößerung (Reflex a aus Abb. 219) zeigt die gute Übereinstimmung hinsichtlich Lage, Orientierung und Intensitätsverteilung der Reflextripel.

Klassifikation der Reflexe Die erfolgte Bestimmung der Modulationsvektorkomponenten ermöglicht die vollständige Indizierung aller Reflexe. Für eine anschließende Strukturverfeinerung ist es allerdings sinnvoll, sich zunächst noch über eine Einteilung insbesondere der Satellitenreflexe

in unterscheidbare Reflexklassen klar zu werden. Dies ist im Hinblick auf die zu erwartenden Reflexintensitäten, die Anzahl der bei der Verfeinerung maximal zu berücksichtigenden höheren Harmonischen und die Berechnung von Gütefaktoren für die einzelnen Reflexklassen von Bedeutung. Die zusätzlich zu den Basisreflexen $hkl00$ auftretenden Satellitenreflexe $hklm_1m_2$ werden gewöhnlich in Gruppen unterteilt und als Satellitenreflexe 1., 2., ..., n . Ordnung klassifiziert. Für eindimensional modulierte Strukturen gestaltet sich dies besonders einfach; hier entspricht die Ordnung m eines Satellitenreflexes $hklm_1$ dem Betrag des Satellitenindex: $m = |m_1|$. Bei zweidimensional modulierten Strukturen mit trikliner, monokliner, orthorhombischer oder tetragonaler Symmetrie erhält man die Ordnung eines Satellitenreflexes $hklm_1m_2$ aus der Summe der Beträge der Indizes:^[76]

$$m = |m_1| + |m_2|. \quad (21.3.18)$$

Für zweidimensional modulierte Strukturen mit hexagonaler oder trigonaler Symmetrie führt dies allerdings zu einer widersprüchlichen Klassifizierung. Für einen beliebigen Basisreflex $hkl00$ sind die Satellitenreflexe $hkl10$, $hkl\bar{1}1$ und $hkl0\bar{1}$ unter der dreizähligen Drehung symmetrieäquivalent und sollten daher zur selben (ersten) Ordnung zählen. Durch Anwendung von Gl. (21.3.18) ergäbe sich für den Reflex $hkl\bar{1}1$ aber die offensichtlich falsche Kennzeichnung als Satellit 2. Ordnung. Demgegenüber ist der Reflex $hkl11$ wirklich ein Reflex 2. Ordnung. Die korrekte Unterscheidung wird möglich, wenn die Symmetrie des hexagonalen Gitters berücksichtigt wird. Wählt man zudem die Modulationsvektoren so, daß sie einen Winkel von 60° einschließen (vgl. Abb. 240), dann ergibt sich die Ordnung des Satellitenreflexes $hklm_1m_2$ zu

$$m = \frac{|m_1| + |m_2| + |m_1 + m_2|}{2}, \quad (21.3.19)$$

und man erhält die der Anschauung entsprechenden Werte $m(hkl\bar{1}1) = 1$ und $m(hkl11) = 2$. Die symmetrieäquivalenten Indexpaare (m_1, m_2) bis einschließlich $\max(m) = 4$ sind entsprechend ihrer Ordnung in Tab. 145 aufgelistet. Die nach Gl. (21.3.19) bestimmte Ordnung der Satellitenreflexe ist allerdings, anders als bei eindimensionaler Modulation, insoweit noch nicht eindeutig, als Satellitenreflexe derselben Ordnung sich entweder rein aus den Anteilen eines \mathbf{q} -Vektors ableiten, in Tab. 145 als univektoriell bezeichnet, oder aus einer Mischung beider \mathbf{q} -Vektoren – bivektoriell – ergeben können. Beispiel hierfür sind die Satellitenreflexe 2. Ordnung $hkl20$ und $hkl11$.^[76]

Auf der Basis dieser Überlegungen kann nun eine Simulation des Beugungsbildes erfolgen. Eine Simulation der in Tab. 145 aufgeführten Satellitenreflextripel zeigt Abb. 240 für die darin angegebene Wahl des Modulationsvektors. Die unterschiedlichen rationalen Komponenten in \mathbf{c}^* -Richtung, 0 bzw. $\pm\frac{1}{3}$, sind durch unterschiedliche Symbole, gefüllte Kreise (0) sowie nach oben ($+\frac{1}{3}$) und unten ($-\frac{1}{3}$) gerichteten Dreiecken, dargestellt. Unterschiedliche Satellitenordnungen sind farbig hervorgehoben.

Um zum besseren Vergleich mit dem experimentellen Elektronenbeugungsdiagramm nur die in der $hk0$ -Ebene liegenden Reflexe abzubilden, werden nur solche Reflexe berücksichtigt, bei denen sich die rationalen Komponenten entlang der \mathbf{c}^* -Achse für eine spezielle Kombination der Modulationsvektoren \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 gerade aufheben. Allgemein gilt, daß in reziproken Ebenen hkl , mit

Tab. 145: Klassifikation der für inkommensurabel moduliertes IrZn₃ beobachteten Satellitenreflexe bis zur vierten Ordnung. in Gruppen bestehend aus je zwei Tripeln $(h, k)(i, h)(k, i)$ symmetrieäquivalenter Reflexe (mit $i = -(h+k)$). Satellitenreflexe gleicher Ordnung sind zusätzlich unterteilt, je nachdem, ob die Lage des Reflexes durch ein Vielfaches eines oder aus einer Kombination der sechs fundamentalen \mathbf{q} -Vektoren $(\pm\mathbf{q}_1, \pm\mathbf{q}_2, \pm\mathbf{q}_3)$ hervorgeht.

Ordnung	(m_1, m_2)	
m	univektoriell	bivektoriell
0	(0, 0)	–
1	(1, 0)(-1, 1)(0, -1); (-1, 0)(1, -1)(0, 1)	–
2	(2, 0)(-2, 2)(0, -2); (-2, 0)(2, -2)(0, 2)	(1, 1)(-2, 1)(1, -2); (-1, -1)(2, -1)(-1, 2)
3	(3, 0)(-3, 3)(0, -3); (-3, 0)(3, -3)(0, 3)	(2, 1)(-3, 2)(1, -3); (-2, -1)(3, -2)(-1, 3)
		(1, 2)(-3, 1)(2, -3); (-1, -2)(3, -1)(-2, 3)
4	(4, 0)(-4, 4)(0, -4); (-4, 0)(4, -4)(0, 4)	(3, 1)(-4, 3)(1, -4); (-3, -1)(4, -3)(-1, 4)
		(2, 2)(-4, 2)(2, -4); (-2, -2)(4, -2)(-2, 4)
		(1, 3)(-4, 1)(3, -4); (-1, -3)(4, -1)(-3, 4)

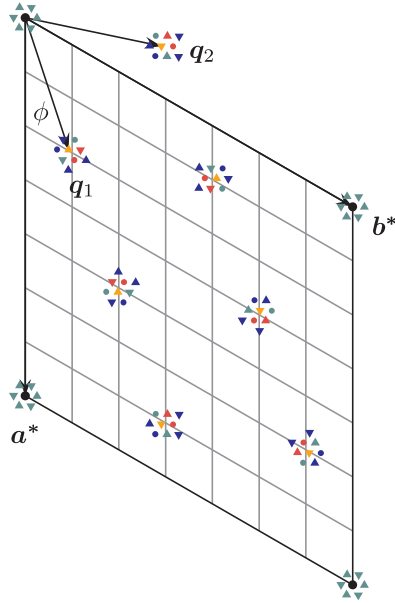


Abb. 240: Parallelprojektion der Reflexpositionen des inkommensurabel modulierten IrZn₃ für einen Modulationsvektor $\mathbf{q}_1^{\text{nc}} = 0,99 \cdot \frac{2}{7} \mathbf{a}^* + 0,93 \cdot \frac{1}{7} \mathbf{b}^* + \frac{1}{3} \mathbf{c}^* \approx 0,2829 \mathbf{a}^* + 0,1329 \mathbf{b}^* + \frac{1}{3} \mathbf{c}^*$. Den zweiten Modulationsvektor \mathbf{q}_2^{nc} und redundant dazu \mathbf{q}_3^{nc} erhält man, die trigonale Symmetrie berücksichtigend, in der im Text beschriebenen Weise. Abgebildet sind die Basisreflexe, sowie Satellitenreflexe der 1. (gelb), 2. (rot), 3. (grün) und 4. (blau) Ordnung. Reflexe, die durch gefüllte Kreise dargestellt werden liegen in der Ebene, solche, die durch nach oben(unten) ausgerichtete Dreiecke symbolisiert sind, liegen um ein Drittel der Länge der \mathbf{c}^* -Achse darüber(darunter). Die in der Ebene liegenden Reflexe bilden ein Reflextripel (vgl. Abb. 239).

$l = 3n$ ($n \in \mathbb{Z}$), diejenigen Satellitenreflexe zu liegen kommen, deren Indizes m_i die Kongruenz

$$m_1 - m_2 \pmod{3} \equiv \begin{cases} 0 & \Rightarrow \sigma_{13} = \pm 0, \\ 1 & \Rightarrow \sigma_{13} = +\frac{1}{3}, \\ 2 & \Rightarrow \sigma_{13} = -\frac{1}{3}. \end{cases} \quad (21.3.20)$$

erfüllen. Eine allgemeine Indizierung für die in der $hk0$ -Schicht liegenden Reflexe bis zur vierten Satellitenordnung gibt Tab. 146.

Tab. 146: Allgemeine Indizierung der als Tripel beobachtbaren Satellitenreflexe in einer von den Basisreflexen $(h, k, l, 0, 0)$, $(h + 1, k, l, 0, 0)$, $(h, k + 1, l, 0, 0)$ und $(h + 1, k + 1, l, 0, 0)$ aufgespannten Elementarmasche mit $l = 3n$, $n \in \mathbb{Z}$ für zwei nichtäquivalent gewählte \mathbf{q} -Vektoren. Mit (m_1, m_2) ist die relative Lage der Reflextripel gekennzeichnet (bezüglich der in die $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Ebene projizierten \mathbf{q} -Vektoren, welche die Lage des Schwerpunktes des jeweiligen Reflextripels beschreiben).

Reflextripel für $\mathbf{q}_1^{\text{nc}} \approx 2/7 \mathbf{a}^* + 1/7 \mathbf{b}^* + 1/3 \mathbf{c}^*$			
m	(1, 0)	(0, 1)	($\bar{1}$, 1)
2	$h + 1, k, l, \bar{2}, \bar{1}$	$h + 1, k + 1, l, \bar{1}, \bar{1}$	$h, k + 1, l, 1, \bar{2}$
3	$h - 1, k + 1, l, \bar{3}, \bar{3}$	$h, k, l, \bar{3}, 0$	$h + 1, k - 1, l, 0, \bar{3}$
4	$h, k - 1, l, 2, 2$	$h + 2, k - 1, l, \bar{2}, 4$	$h + 2, k, l, \bar{4}, 2$
	($\bar{1}$, 0)	(0, $\bar{1}$)	(1, $\bar{1}$)
2	$h, k + 1, l, 2, \bar{1}$	$h, k, l, 1, 1$	$h + 1, k, l, \bar{1}, 2$
3	$h + 2, k, l, \bar{3}, 3$	$h + 1, k + 1, l, \bar{3}, 0$	$h, k + 2, l, 0, \bar{3}$
4	$h + 1, k + 2, l, \bar{2}, \bar{2}$	$h + 1, k + 2, l, 2, \bar{4}$	$h - 1, k + 1, l, 4, \bar{2}$
Reflextripel für $\mathbf{q}_1^{\text{nc}} \approx 1/7 \mathbf{a}^* + 2/7 \mathbf{b}^* + 1/3 \mathbf{c}^*$			
m	(1, 0)	(0, 1)	($\bar{1}$, 1)
2	$h, k + 1, l, \bar{1}, \bar{1}$	$h, k + 1, l, 1, \bar{2}$	$h, k, l, 2, \bar{1}$
3	$h + 1, k - 1, l, 0, \bar{3}$	$h + 2, k, l, \bar{3}, 3$	$h + 1, k + 1, l, \bar{3}, 0$
4	$h - 1, k, l, 4, \bar{2}$	$h + 1, k - 1, l, 2, 2$	$h + 2, k - 1, l, \bar{2}, 4$
	($\bar{1}$, 0)	(0, $\bar{1}$)	(1, $\bar{1}$)
2	$h + 1, k, l, 1, 1$	$h + 1, k, l, \bar{1}, 2$	$h + 1, k + 1, l, \bar{2}, 1$
3	$h, k + 2, l, 0, \bar{3}$	$h - 1, k + 1, l, \bar{3}, \bar{3}$	$h, k, l, 3, 0$
4	$h + 2, k + 1, l, \bar{4}, 2$	$h, k + 2, l, \bar{2}, \bar{2}$	$h - 1, k + 2, l, 2, \bar{4}$

Auf der Grundlage der ermittelten Modulationsvektoren und der damit vorgenommenen Indizierung der Reflexe können weitere Überlegungen zur Wahl der Superraumgruppe angestellt werden. Das Beugungsbild des IrZn_3 besitzt lediglich trigonale Symmetrie (erkennbar an Schnitten hkl des reziproken Raumes mit $l \neq 0$; vgl. Abb. 170), so daß vom Aristotyp der hexagonalen ω -Phase – $P6/mmm$ – abgeleitete Superraumgruppen nicht weiter in Erwägung gezogen werden müssen. Auch der Aristotyp der trigonalen ω -Phase – $P\bar{3}m1$ – scheidet aus, da das Vorhandensein einer Spiegelebene als Symmetrieelement mit der getroffenen Wahl der Modulationsvektoren nicht verträglich ist.¹³⁵ Zum Raumgruppentyp $P\bar{3}$ existiert dagegen eine kompatible Superraumgruppe, so daß dies zunächst als höchstmögliche Symmetrie angenommen werden kann. In der Schreibweise von *Yamamoto* handelt es sich dabei um den Superraumgruppentyp

$$P\bar{3}(r, -q, 1/3; q, p, 2/3)0 \text{ (Nr. 3183)}. \quad (21.3.21)$$

¹³⁵Von den tabellierten (3+2)-dimensionalen trigonalen Superraumgruppen (siehe <http://quasi.nims.go.jp/yamamoto/spgr.html>, sowie [81]) wären die Fälle $P\bar{3}m1(-p, 2p, 0; -2p, p, 0)0m0$, $P\bar{3}m1(p, 0, 0; 0, p, 0)0m0$ oder $P\bar{3}m1(p, 0, 1/3; 0, p, 2/3)0m0$ (in der Schreibweise von *Yamamoto*) möglich, nicht aber die Kombination mit dem Modulationsvektorpaar $(r, -q, 0; q, p, 0)$ bzw. $(r, -q, 1/3; q, p, 2/3)$.

Alternative Schreibweisen sind $P\bar{3}(\alpha, \beta, 1/3)(-\beta, \alpha + \beta, -1/3)$ (z. T. unter Verzicht auf Angabe des zweiten Modulationsvektors, der sich aus dem ersten herleiten läßt; vgl. [80, 703]) oder $C_{1p6}^{P\bar{3}}(\alpha\beta 1/3)$ (vgl. [720]). Das letztere Symbol verdeutlicht eine zusätzliche Zentrierung innerhalb des Superraums (die Raumgruppe ließe sich, unter Zuhilfenahme eines allgemeinen Zentrierungssymbols X deshalb auch als $X\bar{3}(\alpha, \beta, 1/3)$ bezeichnen) mit den Zentrierungsvektoren

$$(E|0, 0, 0, 0, 0) \quad (E|0, 0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}) \quad (E|0, 0, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}) \quad (21.3.22)$$

und E dem fünfdimensionalen Identitätsoperator. Die Zentrierungsvektoren führen zu den Reflexbedingungen $l+2m+n = 3n$ bzw. $2l+m+2n = 3n$ ($n \in \mathbb{Z}$). Zu x, y, z, t, u als Symmetrie„matrix“ der Identitätsoperation treten die zusätzlichen Generatoren

$$\begin{array}{ll} -y, & x - y, & z, & -u, & t - u & & -x + y, & -x, & z, & -t + u, & -t \\ y, & -x + y, & -z, & u, & -t + u & & x - y, & x, & -z, & t - u, & t \\ & & & & & & -x, & -y, & -z, & -t, & -u \end{array} \quad (21.3.23)$$

auf. Um rationale Komponenten der Modulationsvektoren in Richtung der \mathbf{c}^* -Achse und damit einhergehende Korrelationen zwischen Parametern der verfeinerten Modulationsfunktionen zu vermeiden,^[76] wird die \mathbf{c} -Achse der Basisstrukturzelle, im Einklang mit den angegebenen Zentrierungsvektoren, noch verdreifacht. Dementsprechend erfolgt eine Transformation der Indizierung gemäß

$$H = h \quad K = k \quad L = 3l + m - n \quad M = m \quad N = n, \quad (21.3.24)$$

woraus sich als neue Reflexbedingung $L - M + N = 3n$ ($n \in \mathbb{Z}$) ergibt.^[80] Wie die in Tab. 143 für eine Auswahl von Satellitenreflexen aufgelistete Indizierung zeigt, erfüllen alle beobachteten Satellitenreflexe diese Bedingung.

Mit diesen Informationen erfolgte die (3+2)-dimensionale Verfeinerung mittels der Jana2000 Software, die unter anderem den Vorteil besitzt einen Großteil der verfeinerbaren Parameter, der angegebenen Superraumsymmetrie entsprechend, aneinander zu koppeln (speziell betrifft dies die Symmetriestriktionen der Modulationsfunktionen; siehe hierzu auch Abschnitt A.2.3 im Anhang).¹³⁶

Quantifizierung des beinahe-kommensurablen Falles Um das Ausmaß der Abweichung des beinahe-kommensurablen Falles von dem des kommensurablen zu quantifizieren, kann z.B. der Betrag $|\mathbf{q}_\Delta|$ eines zuvor definierten Differenzvektors

$$\mathbf{q}_\Delta = \mathbf{q}_1^{\text{nc}} - \mathbf{q}_1^{\text{c}} \quad (21.3.25)$$

¹³⁶Die geschilderte Modellierung der inkommensurablen Modulation des IrZn₃ folgt im wesentlichen der Vorgehensweise, die im Falle des 1T-TaS₂ von *van Smaalen* et al. gewählt wurde, und die auf dem Superraumkonzept (hier: (3+2)-dimensional) beruht (für eine allgemeine Übersicht siehe [80] und [76,85]). Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, daß eine alternative Theorie zur Modellierung struktureller Verzerrungen, wie sie typischerweise im Falle einer inkommensurablen Modulation auftreten, existiert. Die zur Beschreibung der Symmetrie verwendeten Gruppen sind dann keine (3+d)-reduziblen Untergruppen der (3+d)-dimensionalen Raumgruppen, sondern leiten sich aus den dreidimensionalen kristallographischen Raumgruppen durch Kombination derselben mit zusätzlichen Operatoren ab.^[792]

verwendet werden. Alternativ, und in der Literatur – z.B. [703] – gebräuchlich, wird der von dem auf die $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Ebene projizierten Modulationsvektor¹³⁷ mit der \mathbf{a}^* -Achse eingeschlossene Winkel

$$\phi = \angle(\mathbf{q}_1|_{l=0}, \mathbf{a}^*) \quad (21.3.26)$$

als Maß für die Güte der kommensurablen Approximation benutzt.

21.3.4 Pulverdiffraktometrischer Nachweis von Satellitenreflexen höherer Ordnung

Im Fall des IrZn_3 führt die Annahme einer zweidimensional inkommensurablen Modulation zu einer erheblich verbesserten Profilanpassung der *Rietveld*-verfeinerten Pulverdaten bezüglich der *Bragg*-Orte (Abb. 243) und erklärt zudem das Aufspaltungsmuster der Reflexe in Elektronenbeugungsaufnahmen der Phase (Abb. 219). Mit höherer Beugungswinkelauflösung durchgeführte Pulverbeugungsexperimente¹³⁸ bestätigen die Präsenz von Satellitenreflexen höherer Ordnung, deren Anwesenheit sich *nicht* mehr durch ein Überstrukturmodell mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik erklären läßt. Die identifizierbaren Satellitenreflexe höherer Ordnung sind in Abb. 241 durch Pfeile gekennzeichnet. Insbesondere die an Pulverdaten der Probe **wh63** beobachteten, rot eingerahmten, Reflexe besitzen *keinerlei* Entsprechung im Überstrukturmodell, was anhand der fehlenden *Bragg*-Orte deutlich wird.

Tab. 147: Parameter der pulverdiffraktometrischen Messungen an Diffraktometern mit unterschiedlicher Beugungswinkelauflösung. Abkürzungen: $2\theta_{\text{min-max}}$ = Beugungswinkelbereich, $\Delta 2\theta$ = 2θ -Inkrement, t = Meßzeit pro Schritt.

Probe	Diffraktometer	$2\theta_{\text{min-max}}/^\circ$	$\Delta 2\theta/^\circ$	t/s	Gesamtmeßzeit/h
wh63	X'Pert	10–100	0,03	10	8,3
al02		10–60	0,03	18	8,3
wh63/al02	X'Cellerator	5–120	0,009	1	3,5

21.3.5 Tieftemperaturpulverdiffraktometrie

Motivation Mit der Absicht, die Ausprägung der inkommensurablen Modulation in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen, und in der Hoffnung auf die Existenz einer lock-in Phase bei tiefen Temperaturen, wurde an einer Pulverprobe des IrZn_3 (**wh94**) ein Tieftemperaturbeugungsexperiment vorgenommen.

Tieftemperaturexperimente Die Messung erfolgte auf einem X'Pert MPD Pulverdiffraktometer unter Verwendung des TTK-450 Tieftempaturaufsatzes (Anton Paar). Die Probe befindet sich darin auf einer Schiene aus Kupfer, die, von der umgebenden Atmosphäre abgeschirmt, auf einem resistiv heizbaren und mittels flüssigem Stickstoff kühlbaren verchromten Kupferblock befestigt

¹³⁷wie sich noch zeigen wird, ist eine vorherige Projektion des Modulationsvektors nicht unbedingt notwendig, wenn Zentrierungen der Überraumgruppe betrachtet werden.

¹³⁸In Kooperation mit Dr. Andreas Leineweber, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

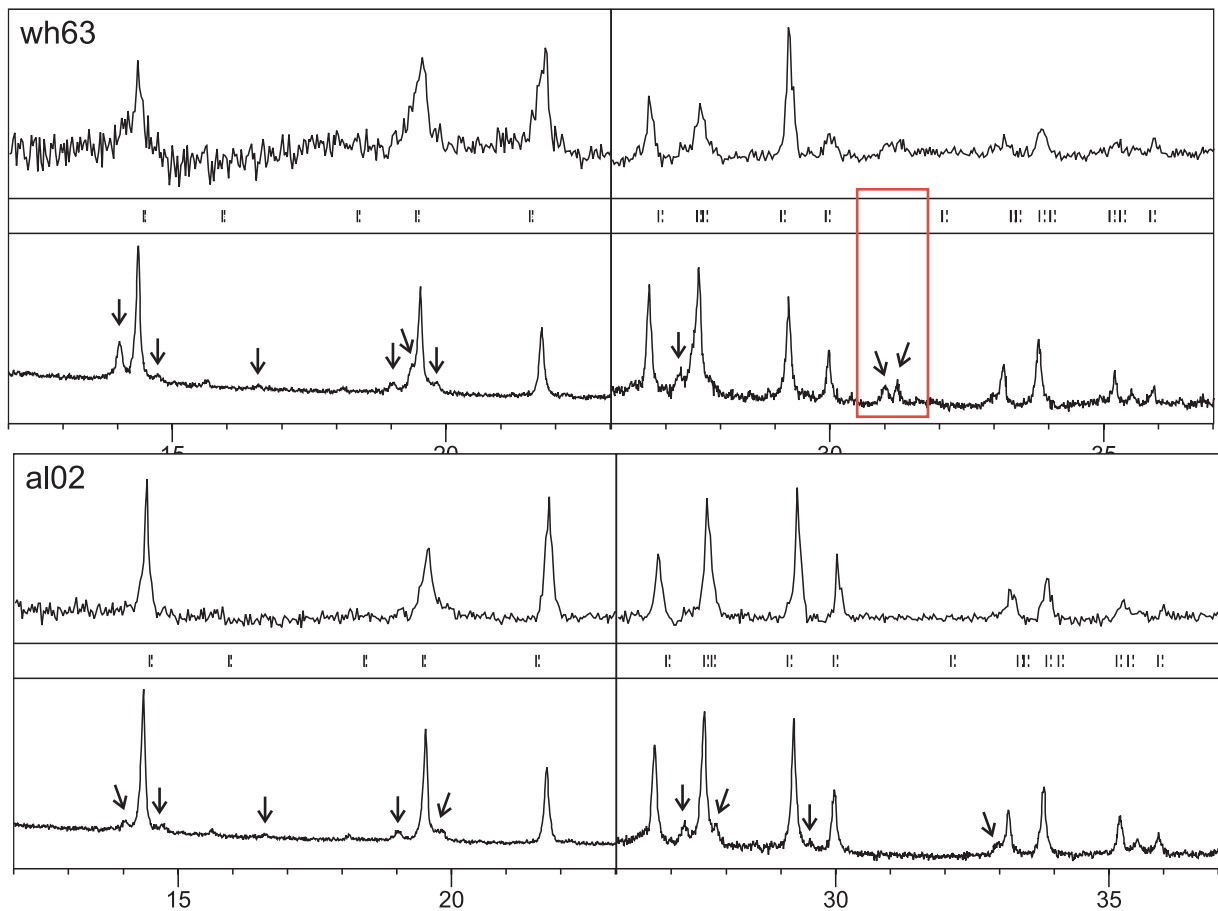


Abb. 241: Pulverdiffraktogramme des IrZn_3 (wh63, al02) in den 2θ -Bereichen $12 < 2\theta/^\circ < 23$ und $26 < 2\theta/^\circ < 37$. Aufgetragen sind die relativen Intensitäten I_{rel} gegen den Beugungswinkel 2θ . Gegenübergestellt sind die an derselben Probe aufgenommenen Pulverdiffraktogramme unter Verwendung des in dieser Arbeit routinemäßig verwendeten Pulverdiffraktometers (X'Pert MPD, $\text{Cu-K}_{\alpha_1/\alpha_2}$, oben) und eines Pulverdiffraktometers mit einer besseren Beugungswinkelauflösung (X'Cellerator, Cu-K_{α_1} , unten). Die Meßbedingungen sind in Tab. 147 aufgelistet.

ist, und sich mit den Kühlmittelzuleitungen im Innern einer evakuierbaren Kammer mit folienverkleideten Ein- und Austrittsschlitzen für den Röntgenstrahl befindet. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines in den Kupferblock eingelassenen, in Keramik gefasstes Thermoelement. Der Wärmeübergang zwischen dem eigentlichen Probenträger aus Kupfer und dem Kupferblock, sowie zwischen diesem und dem Thermoelement wurde durch zusätzlich aufgetragene Wärmeleitungs paste verbessert. Die Temperatursteuerung erfolgte über einen dazugehörigen externen Regler und die Steuerungssoftware des Diffraktometers.

Nach Herstellerangaben sind mit diesem Versuchsaufbau noch Tieftemperaturpulvermessungen bis zu Temperaturen von 80 K (-193°C) möglich (Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs: 77 K (-196°C)). Ziel des Experimentes war eine Temperatur deutlich unterhalb von ≈ 100 K (-173°C), da es für IrZn_3 bei dieser Temperatur zum Einsetzen einer kollektiven magnetischen Ordnung kommen sollte, die möglicherweise von Veränderungen in der Kristallstruktur begleitet wird. Im konkreten Fall ließ sich für einen maximal eingeregelter Kühlmittelfluß aber lediglich 99(2) K ($-174(2)^\circ\text{C}$) als niedrigste Temperatur erreichen, was in Anbetracht einer möglichen kinetischen Hemmung der magneto-strukturellen Transformation noch als zu hoch angesehen wird. Zur Kontrolle wurde eine erste Kurzzeitmessung durchgeführt (wh94lt), zusätzlich zu einer Kon-

trollmessung bei Raumtemperatur (**wh94rt**), die ausnehmlich der Temperatur bei ansonsten gleichen Meßbedingungen vorgenommen wurde (siehe Tab. 148). Da die Thermostatisierung auf den Wert von 99 K Probleme verursachte, erfolgte eine weitere, längere Messung (**wh94t103**) bei einer leicht gegenüber dem vorherigen Wert erhöhten Temperatur von 103 K (-170°C). Die zu Meßbeginn festgestellten Temperaturschwankungen lagen dann innerhalb eines Intervalls von 0,5 K um den angestrebten Wert. Über die gesamte Meßdauer ließ sich allerdings eine nahezu linear verlaufende Temperaturdrift von maximal 9 K feststellen, was der Wärmeentwicklung durch die im Strahlenschutzgehäuse des Diffraktometers befindliche Vakuumpumpe zugeschrieben wurde. Weitere geplante Messungen wurden dadurch verhindert, daß es durch, während des Betriebes kontinuierlich in kleinen Mengen eingedrungene Feuchtigkeit zu wiederholter Vereisung der Kühlmittelzufuhr kam. Die zum Zwecke der Messung notwendige mehrstündige Thermostatisierung war damit unmöglich. Die Meßbedingungen und -ergebnisse sind in Tab. 148 zusammengefasst.

Tab. 148: Ergebnisse der Tieftemperaturpulverdiffraktometrie an IrZn_3 . Abkürzungen: $2\theta_{\text{min-max}}$ = Beugungswinkelbereich, $\Delta 2\theta$ = 2θ -Inkrement, t = Meßzeit pro Schritt.

Messung	T/K	$2\theta_{\text{min-max}}/^{\circ}$	$\Delta 2\theta/^{\circ}$	t/s	$t_{\text{Meß}}/\text{h}$	a/pm	c/pm	V/V_{293}	Δ_{312}
wh94	293(2)	10–90	0,01	3	6,7	1118,64(3)	795,62(3)	1	–0,27
wh94rt	293(2)	10–60	0,05	3	0,8	1118,1(5)	795,1(4)	0,998	–0,26
wh94t103	103–112	12,6–46,2	0,03	20	6,2	1116,2(5)	794,7(4)	0,994	–0,30
wh94lt	99(2)	10–60	0,05	3	0,8	1116,1(4)	794,4(3)	0,994	–0,30

Resultate Gegenüber der Messung bei Raumtemperatur erfolgt mit Abkühlung auf ≈ 100 K eine Volumenkontraktion der Elementarzelle um $-0,6\%$. Wie zu erwarten erfolgt eine Kontraktion des a - und des c -Gitterparameters, im Kontrast zu einer zusammensetzungsbedingten Variation der Gitterparameter (Tab. 144), in der eine Kontraktion im a -Gitterparameter von einer Dilatation im c -Gitterparameter begleitet wird, und umgekehrt, bei insgesamt nahezu gleichbleibendem Volumen. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte hierbei unter Zuhilfenahme des kommensurablen Strukturmodells mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik. Eine Verfeinerung als inkommensurabel modulierte Struktur war durch den eingeschränkten Meßbereich und die allgemeine Qualität der Messung ausgeschlossen. Im Vergleich erkennt man zwischen der bei Raumtemperatur und der bei ≈ 100 K durchgeführten Messung keine wesentlichen Unterschiede im Reflexmuster (Abb. 242). Bemessen an der betragsmäßig geringfügig größeren Reflexlagenverschiebung Δ_{312} des Reflexes 3 1 2 nimmt die inkommensurable Modulation des IrZn_3 hin zu tieferen Temperaturen sogar leicht zu.

Schlußfolgerungen Im Hinblick auf ein besseres Verständnis der inkommensurablen Modulation und ihrer Ursachen legen diese ersten bei tiefen Temperaturen durchgeführten Beugungsexperimente eine vertiefte Untersuchung nahe, z. B. auch im Rahmen eines mit Synchrotronstrahlung durchzuführenden Experimentes. Es erscheint dabei außerdem unbedingt notwendig, deutlich unterhalb der kritischen Temperatur von $T_c \approx 100$ K messen zu können, um eventuell auftretende strukturelle Veränderungen, die mit der Ausbildung ferromagnetischer Ordnung einhergehen mögen, zu beobachten oder den Nachweis ihrer Nichtexistenz zu erbringen.

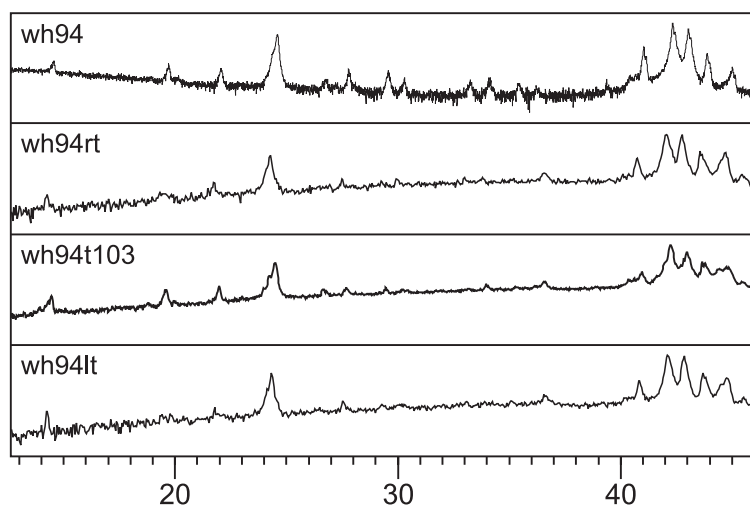


Abb. 242: Pulverdiffraktogramme des IrZn_3 (wh94) bei Raumtemperatur und $T \approx 100$ K. Aufgetragen sind die logarithmierten (!) relativen Intensitäten $\ln(I_{\text{rel}})$ gegen den Beugungswinkel $2\theta/^\circ$. Es sind keine wesentlichen Unterschiede in den Reflexmustern erkennbar.

21.3.6 Vorkommen zweidimensional inkommensurabel modulierter Strukturen

Bevor der Versuch unternommen wird, ein vollständiges Modell der inkommensurablen Modulation für das IrZn_3 abzuleiten, erscheint es notwendig, eine ungefähre Einsicht über die Art dieser Aufgabe und ihren Schwierigkeitsgrad zu erlangen. Dazu mag es vorteilhaft sein, sich auf solche inkommensurabel modulierte Strukturen zu beschränken, deren Beschreibung innerhalb eines (3+2)-dimensionalen Formalismus erfolgte. Bereits bei grober Sichtung der veröffentlichten Literatur fällt auf, daß die Anzahl der Arbeiten, die sich mit der (3+2)-dimensionalen Strukturverfeinerung inkommensurabel modulierter Phasen befasst, erheblich geringer ist als jene, die eindimensional modulierte Phasen und deren (3+1)-dimensionale Strukturverfeinerung zum Thema haben. Der Anteil (3+3)-dimensional verfeinerter Strukturen fällt demgegenüber noch einmal geringer aus.

Einige Fallbeispiele für Phasen, deren Kristallstruktur im Rahmen eines (3+2)-dimensionalen Formalismus verfeinert werden konnte, gibt Tab. 149. Darin enthalten sind auch Beispiele inkommensurabler Kompositstrukturen; hierzu zählen die triklin kristallisierenden Phasen des $(\text{SbS})_{1,15}\text{TiS}_2$ und des Sb-Levycludits. Die Beispiele des Levycludits und des Melilits verdeutlichen, daß auch viele in der Natur vorkommenden Minerale zu den aperiodischen Kristallen zählen. Bezüglich der vorkommenden Kristallsysteme ist anzumerken, daß eine, in der hexagonalen oder tetragonalen Basisebene auftretende Modulation mindestens zwei, allerdings symmetrisch äquivalente, Modulationsvektoren zur vollständigen Indizierung des Beugungsmusters erfordert, wohingegen die Modulationen in den niedrigersymmetrischen orthorhombischen und triklinen Systemen keiner solchen, aus der Symmetrie des Systems folgenden Randbedingung unterliegt. Die Notwendigkeit zur Einführung zweier Modulationsvektoren ist hier dem zweidimensionalen Charakter der schichtartig aufgebauten Verbindungen und der auf diese Schichten einwirkenden Modulation geschuldet.

Zum allgemeinen Vorkommen inkommensurabel modulierter Strukturen sei auf das Verhalten einiger Elemente unter Druck aufmerksam gemacht: Allotrope Modifikationen des Tellurs (Te-

Tab. 149: Vorkommen (3+2)-dimensional inkommensurabel modulierter Phasen, geordnet nach Kristallsystemen. Die Auswahl ist auf solche Literatur auf diesem Gebiet beschränkt, deren Untersuchungsgegenstand vor allem in der kristallographischen Strukturaufklärung unter Verwendung eines (3+2)-dimensionalen Überraumformalismus liegt; sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Kristallsystem	Phasen	Lit.
hexagonal	1 T -TaS ₂	[703]
	Au _{2+x} Cd _{1-x}	[717, 718, 793]
	Ag _{0,6} NbS ₂	[794]
tetragonal	Ni _{7-δ} SnTe ₂	[795]
	Nd _{0,6} Gd _{0,4} Se _{1,85}	[796]
	La _{2-2x} Ca _{1+2x} Mn ₂ O ₇	[797]
	(Sr _{0,13} Ca _{0,87}) ₂ CoSi ₂ O ₇	[798]
	(Ca _{1,89} Sr _{0,01} Na _{0,08} K _{0,02})(Mg _{0,92} Al _{0,08})(Si _{1,98} Al _{0,02})O ₇ (Melilit)	[799]
orthorhombisch	(PO ₂) ₄ (WO ₃) ₈	[800]
monoklin	NdCa _{1,14} Co _{3,15} O _y	[801]
triklin	(Pb _{1-y} Sb _y S) _{1,357} (Sn _{1-x} (Cu ₂) _x S ₂) (Sb-Levyclaudit)	[802]
	(SbS) _{1,15} TiS ₂	[803]

III) und des Iods (I-V) bilden unter Druck inkommensurabel modulierte Strukturen, diejenige des Bismuts (Bismut-III) eine inkommensurable Kompositstruktur.^[33]

Nach gegenwärtigem Stand macht der Anteil von Strukturverfeinerungen an aperiodischen Kristallen, und darunter speziell den inkommensurabel modulierten Phasen, zwar einen stetig wachsenden, aber insgesamt vergleichsweise geringen Anteil an allen kristallographischen Strukturbestimmungen aus. Bezüglich der inkommensurabel modulierten Phasen dominiert die Strukturbestimmung eindimensional modulierter Phasen, die mit den gängigen Meß- und Auswertesystemen, dabei die notwendigen kristallographischen Kenntnisse vorausgesetzt, schon beinahe routinemäßig durchgeführt werden kann. Zweidimensional modulierte Phasen stellen dagegen ein um einiges schwierigeres Problem dar, und zwar aus mehreren Gründen, von denen an dieser Stelle nur einige der offensichtlichsten genannt werden sollen:

- (i) Im Vergleich mit der für den (3+1)-dimensionalen Fall ausgearbeiteten Zahl an einführenden und Übersichtsartikeln, Tabellenwerken und Fallbeispielen existiert nur wenig Material, das spezifisch auf den (3+2)-dimensionalen Fall eingeht. Zwar sind die für den (3+1)-dimensionalen Fall entwickelten Konzepte und Formalismen in unproblematischer Weise auf den (3+2)-dimensionalen Fall übertrag- und verallgemeinerbar, jedoch ist beispielsweise die Tabellierung der (3+2)-dimensionalen Raumgruppen noch unvollständig und schon allein bezüglich der Raumgruppensymbolik existiert in diesem Fall noch keine, als international verbindlich erklärte Notation.
- (ii) Die verbreiteten Meß- und Auswerterroutinen unterstützen die Strukturbestimmung zweidimensional modulierter Phasen nur teilweise. Das Problem stellt sich hier möglicherweise schon bei der voraussetzungsfreien, softwaregestützten Indizierung der gemessenen Reflexe.

Auch die eigens für die Verfeinerung modulierter Phasen entwickelte und dafür auch sehr gut geeignete Jana-Software verfügt bezüglich (3+2)-dimensional modulierter Phasen noch nicht über den vergleichbaren Leistungsumfang, wie er für (3+1)-dimensional modulierte Phasen gegeben ist.

- (iii) Schließlich ist auch die Interpretation des abschließend verfeinerten Strukturmodells im zweidimensionalen Fall als zum Teil schwieriger anzusehen. Unter anderem ist dies auch durch noch fehlende Darstellungs- und Visualisierungsmöglichkeiten der numerisch ausgegebenen Verfeinerungsergebnisse bedingt: Das weniger korrekte, mit einer Unmenge freier, in Wirklichkeit aber korrelierter Parameter ausgestattete Strukturmodell eines koinkommensurablen Approximanten mag im Detail aufwendiger, aber unter Umständen auch einfacher und anschaulicher zu analysieren sein, als im Vergleich dazu das korrekte, mit einem minimalen Parametersatz verfeinerte und die volle Symmetrie des Überraumes berücksichtigende Modell der inkommensurabel modulierten Struktur.

21.4 (3+2)-dimensionale *Rietveld*-Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Struktur an Pulverdaten

21.4.1 Vorzüge für die Verfeinerung der modulierten Struktur an Pulverdaten

Gegenüber einer (3+2)-dimensionalen Strukturverfeinerung an Einkristalldaten besitzt eine an Pulverdaten durchgeführte eine Reihe von Vorteilen, die zum Teil bereits auf die wählbaren experimentellen Bedingungen und deren Konsequenzen hinsichtlich der erhaltenen Meßdaten zurückzuführen sind. So verhindert der Modus der Intensitätserfassung am Pulver gegenüber dem am Einkristall verwendeten den Einfluß der Absorption auf die Intensitätsdaten soweit, daß auf die entsprechende Korrektur verzichtet werden kann. Auch Zwillingsprobleme lassen sich durch die Verwendung von Pulverdaten im Prinzip vollständig umgehen. Diese und weitere Vor- und Nachteile beider Methoden sind in Tab. 150 gegenübergestellt.

Im speziellen Fall des IrZn_3 erscheint eine Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Struktur anhand von Pulverdaten auch insofern gerechtfertigt, als es sich bei dem überwiegenden Teil der zu beobachtenden Reflexe um Satellitenreflexe handelt. Von allen Reflexen sind nämlich nur $1/7$ der Basisstruktur zugehörig und der verbleibende, weitaus größere Teil von $6/7$ der Überstruktur zuzuordnen (vgl. Abb. 244). Diese „Überstrukturreflexe“ entsprechen im Bild der inkommensurabel modulierten Struktur den Satellitenreflexen. Deren wirklicher Anteil an den sichtbaren Reflexen fällt sogar noch höher aus, als es durch die inkommensurable Modulation zum zusätzlichen Auftreten solcher Reflexe kommt, die *keine* Entsprechung in der Überstrukturbeschreibung mit $(\sqrt{7} a_\omega \times \sqrt{7} a_\omega \times 3 c_\omega)$ -Metrik besitzen (vgl. hierzu Abb. 241).

Die in Tab. 150 vorgebrachten Vorzüge zur Analyse der inkommensurablen Modulation anhand von Pulverdaten berücksichtigend, beruht die Entscheidung für ein solches Vorgehen vor allem auf der subjektiven Einschätzung, daß die Etablierung eines korrekten Strukturmodells (*proof-of-principle*) hierdurch leichter möglich ist und anschaulicher sowie eindrucksvoller vermittelt werden kann. Dies scheint deshalb nicht unwichtig, weil eine vollständige, allen Regeln der Kunst

Tab. 150: Gegenüberstellung der **Vor-** und **Nachteile** eines Beugungsexperimentes am Einkristall und Pulver im Hinblick auf eine (3+2)-dimensionale Verfeinerung der Struktur des inkommensurabel modulierten IrZn₃ (**neutral**).

Aspekt	IPDS-I	X'Pert MPD
Einkristalle hinreichender Größe und Qualität erforderlich	ja	nein
Messergebnis repräsentiert die Volumenphase	nein	ja
Modus der Intensitätserfassung ⇒ Absorptionskorrektur	Transmission notwendig	Reflektion vernachlässigbar
Zufällige/systematische Überlagerung symmetrisch unabhängiger/äquivalenter Reflexe	nein	ja
Einfluß einer mögl. Mehrlingsbildung auf das Beugungsbild ⇒ Bedeutung für Strukturlösung und -verfeinerung	stark evtl. problematisch	mittelt sich aus unschädlich
Genauigkeit der Gitterkonstanten-/ Modulationsvektorkomponentenbestimmung	gute Präzision bei schlechter Richtigkeit	gute Präzision und gute Richtigkeit
Meßzeit für vollständigen Datensatz hinreichender Qualität	≈ 1 bis 3 d	≈ 4 bis 16 h
Maximal zugänglicher Meßbereich in 2θ (gerätetechnische Randbedingungen)	66° ($d = 40$ mm, Mo- K_α)	155° (Cu- K_α)
Daten/Parameter-Verhältnis in der Strukturverfeinerung	hoch	niedrig

entsprechende Behandlung des Problems, d. h. die Verfeinerung und Interpretation der Kristallstruktur des IrZn₃ mittels eines (3+2)-dimensionalen, inkommensurabel modulierten Strukturmodells auf der Basis von Einkristalldaten, in keiner Weise trivial ist.

Die Strukturverfeinerung inkommensurabel modulierter Strukturen ist ganz allgemein mit der Software Jana2000 bzw. Jana2006 möglich,^[237] die es aber zudem gestattet, eine Verfeinerung nach der *Rietveld*-Methode auf Grundlage von Pulverdaten vorzunehmen. Die im folgenden berichteten Ergebnisse für das IrZn₃ wurden unter hauptsächlichlicher Verwendung von Jana2000 erhalten (einige Teile der anschließenden Auswertung und Interpretation der Daten, z. B. das Plotten von Strukturausschnitten, wurden mit einer Vorabversion von Jana2006 durchgeführt, die freundlicherweise von Petricek et al. zur Verfügung gestellt wurde). Einen Überblick über die Anwendung der *Rietveld*-Methode auf inkommensurabel modulierte Phasen gibt [804] sowie [805], praktische Beispiele stammen z. B. von *Leineweber*.^[806, 807]

Die Ergebnisse der (3+2)-dimensionalen *Rietveld*-Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Struktur des IrZn₃ sind in Tab. 152 wiedergegeben (Die zugrundegelegten Pulverdiffraktogramme sind dieselben wie für die *Rietveld*-Verfeinerungen auf Basis der kommensurablen Struktur mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik (vgl. Tab. 144). Die Angabe der Residualwerte ist nach Zugehörigkeit eines Reflexes zu einer Reflexklasse unterteilt: d. h. die Angabe bezieht sich auf alle Reflexe (Kennzeichen A), allein die Basisstruktureflexe (B) bzw. allein die Satellitenreflexe n -ter Ordnung (Sn). Zusätzlich zu den Residualwerten ist in Klammern angegeben, wieviele Reflexe auf die jeweilige Gruppe entfielen; so bezeichnet $R_{\text{obs}}/\%$ (S1) = 4,85 (101) einen Residualwert von 4,85% für 101 Satellitenreflexe erster Ordnung).

Verfeinerungsvorgehensweise Verfeinert wurden ein Skalierungsfaktor und die Nullpunktverschiebung, sowie die Gitterparameter a und c und die Komponenten q_{11} und q_{21} des Modulationsvektors (in Jana-Notation $q_{ji} = \sigma_{ij}$, verwendete Kopplung: $q_{12} = -q_{21}$, $q_{22} = q_{11} + q_{21}$). Der Untergrund wurde durch ein *Legendre*-Polynom modelliert, die Reflexprofile durch Pseudo-Voigt-Funktionen, mit einem Cut-off von 16 Halbwertsbreiten (FWHM = *full width at half maximum*). Die Halbwertsbreite wurde über die Parameter GW (2θ -konstant) und GV (2θ -variabel) modelliert, die Peakform zusätzlich über die Parameter LX und LY. Eine Korrektur der Asymmetrie wurde nicht vorgenommen, ebensowenig wie eine Berücksichtigung von Partikelgrößen, Absorptions- oder Probenrauhigkeitseffekten. Die Berücksichtigung einer bevorzugten Orientierung innerhalb des verfeinerten Modells war aufgrund der beobachteten Reflexintensitätsverhältnisse nicht indiziert. Das verfeinerte Modell umfasste außerdem die Besetzungsfaktoren und isotropen Auslenkungsparameter der zwei vorhandenen Atomlagen Ir (1a) und Zn (2d), die z -Atomkoordinate der Zn-Lage, sowie jeweils drei Funktionen für die Modulation des Besetzungsfaktors sowie zwölf Funktionen für Modulationen der Atomlageparameter (30 im Ganzen). Sämtliche Modulationsfunktionen wurden durch eine Fourierreihenentwicklung beschrieben (sinusoidale Basisfunktionen und höhere Harmonische). Die große Anzahl der verwendeten Modulationsfunktionen mag auf den ersten Blick erklärungsbedürftig erscheinen, wird dadurch doch der Eindruck einer Überbestimmung erweckt. Dies ist jedoch dadurch zu rechtfertigen, daß jede Hinzunahme eine bessere Anpassung an den Domänencharakter des inkommensurabel modulierten IrZn₃ bedeutet (zur Erläuterung siehe Abschnitt 20.6.1 und Abb. 234 darin), der auf einem relativ abrupten Wechsel von Atomauslenkung und Lagebesetzung beruht. Insbesondere die Besetzungsmodulation ließe sich vermutlich durch die Verwendung sogenannter Crenel-Funktionen [Zitat Crenel1,2] (*crenel* = engl. Schießscharte, Klasse diskontinuierlicher Sprungfunktionen, die sich aus der Differenz von *Heaviside*-Funktionen

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & : x \leq 0 \\ 1 & : x > 0 \end{cases} \quad (21.4.1)$$

ableiten lassen und die Werte von 0 oder 1 annehmen können.) und durch Einführung weiterer Kopplungen zwischen den Besetzungsfaktoren noch deutlich besser modellieren. Allerdings erfordert die Verwendung von Crenel-Funktionen zur Besetzungsmodulation bei gleichzeitiger Verwendung sinusoidaler Funktionen zur Modulation displaziver Effekte spezielle Vorsichtsmaßnahmen zur Wahrung der mathematisch-technischen Konsistenz (Erhaltung der Orthogonalität der Modulationsfunktionen) des verwendeten Überraum-Formalismus, weshalb darauf verzichtet wurde.^[808]

Ergebnisse der (3+2)-dimensionalen Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Struktur des IrZn₃

Wie der Vergleich in Abb. 244 zeigt, ist ein im Rahmen des (3+2)-dimensionalen Überraum-Formalismus entwickeltes Modell der inkommensurabel modulierten Struktur des IrZn₃ einer kommensurabel approximativen Beschreibung durch ein Überstrukturmodell mit ($\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c$)-Metrik hinsichtlich der Güte der Anpassung einer berechneten Profildfunktion an die gemessenen Pulverdaten weit überlegen. Es handelt sich im engeren Sinne um die einzig korrekte

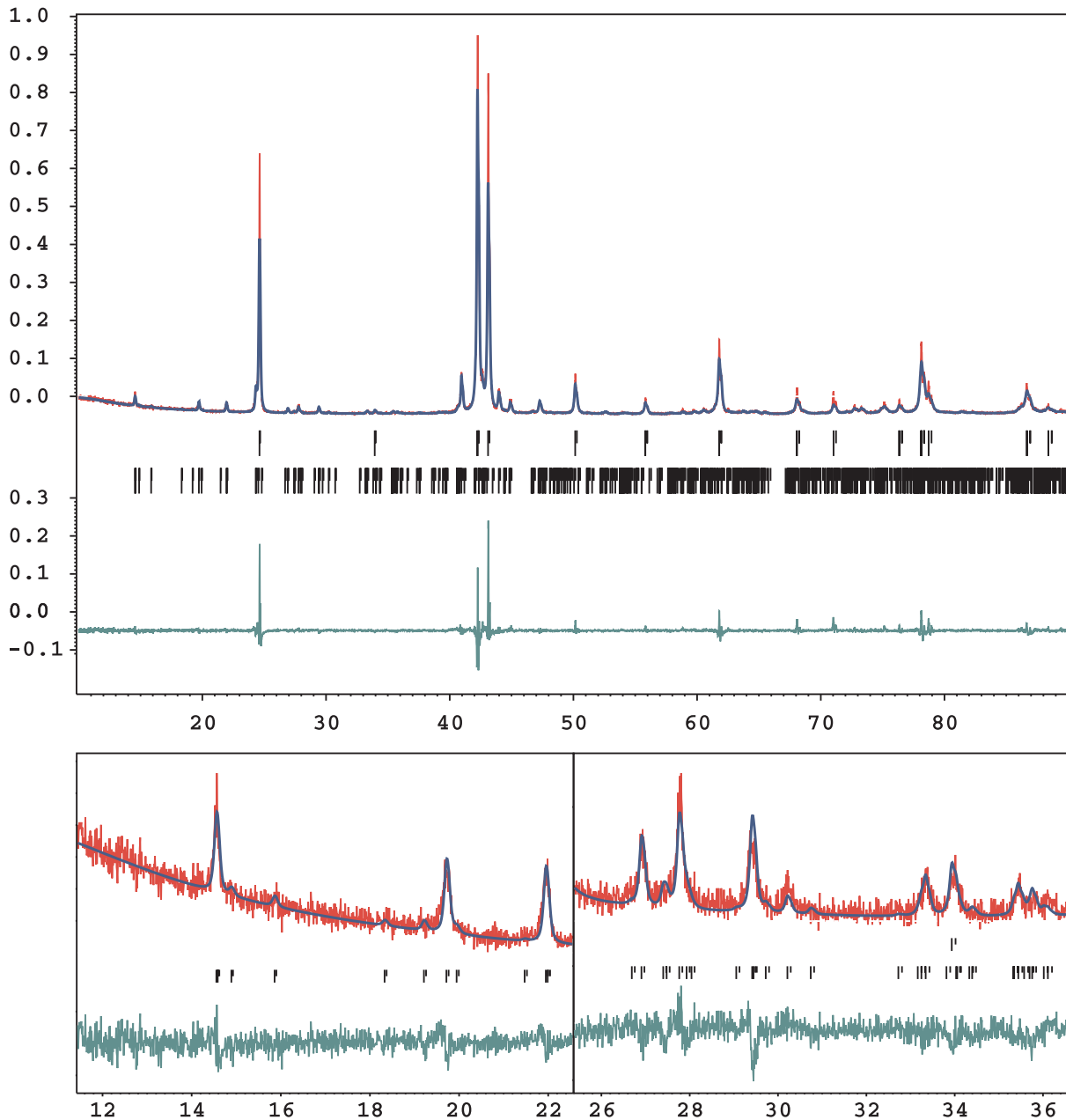


Abb. 243: Ergebnis der (3+2)-dimensionalen *Rietveld*-Verfeinerung des IrZn₃ (wh95).

Beschreibung, da die Positionen der Reflexe im Überstrukturmodell am falschen Ort vorhergesagt werden. Dennoch können bereits mit dem Überstrukturmodell zuverlässige Gitterparameter bestimmt werden, da die Anpassung der Basisstrukturreflexe sich im Vergleich beider Vorgehensweisen als hinreichend genau erwiesen hat. Dies belegen die in Tab. 151 wiedergegebenen Ergebnisse der auf unterschiedlichen Strukturmodellen basierend durchgeführten *Rietveld*-Verfeinerungen mit der X'Pert- und Jana2000-Software.

Eine Analyse der in Tab. 152 aufgelisteten Residualwerte der (3+2)-dimensionalen *Rietveld*-Verfeinerungen zeigt, daß die Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Struktur des IrZn₃ auf Grundlage der an einem Labordiffraktometer gewonnenen Pulverdaten erfolgreich durchgeführt werden kann. Die erhaltenen Residualwerte liegen sämtlich unter zehn Prozent und damit in der gleichen Größenordnung wie solche, die für den vergleichbaren Fall der *Rietveld*-

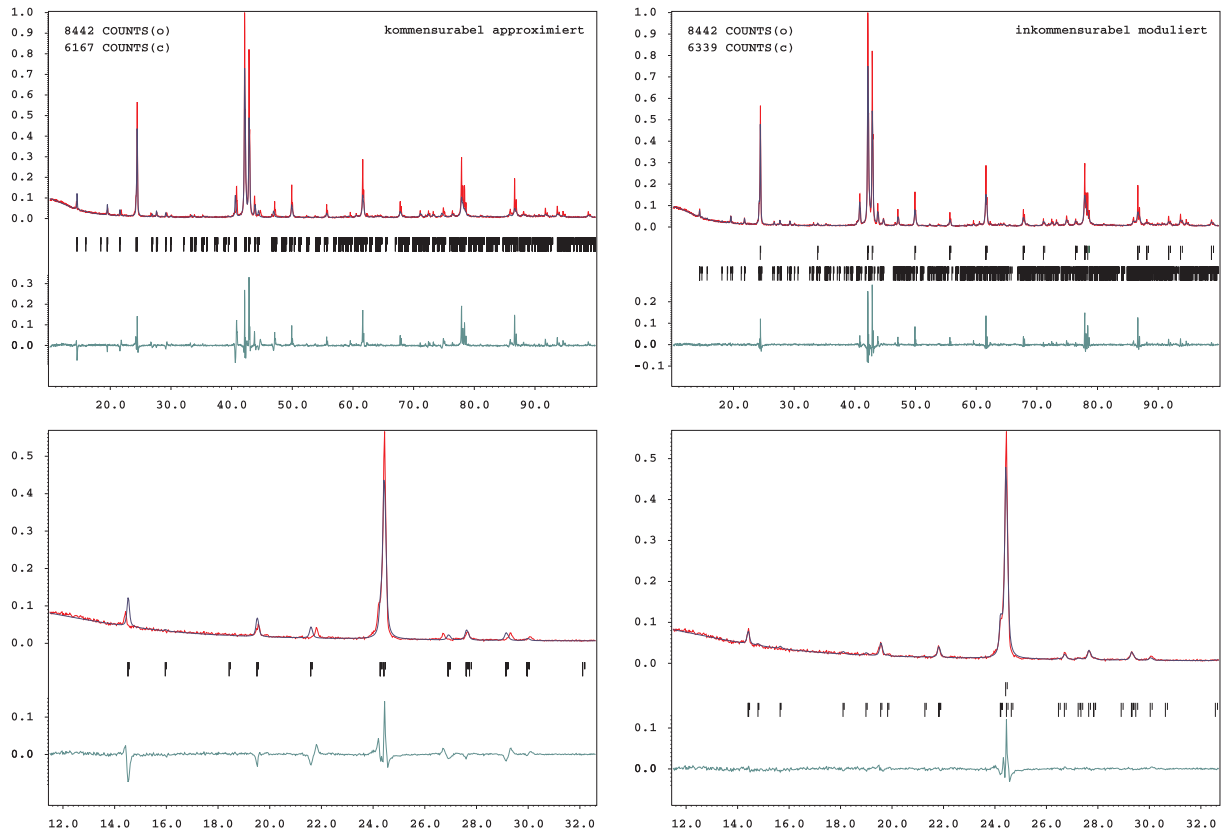


Abb. 244: Ergebnisse der an einer Probe des IrZn_3 vorgenommenen *Rietveld*-Verfeinerungen in der kommensurablen Approximation (links) und für den (3+2)-dimensionale verfeinerten, inkommensurabel modulierten Fall (rechts). Die gemessenen Beugungsdaten sind jeweils in rot, die angepasste Profildfunktion in blau, die Differenzkurve in grün sowie die Markierungen der Bragg-Orte in schwarz hervorgehoben. Die Kennzeichnung der Bragg-Orte hebt zudem die Aufspaltung der Menge der Überstruktureffekte in die Mengen der Basisstruktur- (oben) und der Satellitenreflexe (unten). Während die Basisstruktureffekte in der (3+2)-dimensional verfeinerten Beschreibung nicht sehr viel besser angepasst werden, als dies in der Überstrukturbeschreibung der Fall ist, lässt sich eine deutlich verbesserte Anpassung aller Satellitenreflexe erkennen. Dies wird speziell in den abgebildeten Ausschnittsvergrößerungen im Bereich niedriger Beugungswinkel $2\theta < 32^\circ$ deutlich.

Tab. 151: Vergleich der Verfeinerungsergebnisse auf Grundlage des kommensurablen bzw. inkommensurablen Strukturmodells und unter Verwendung der X'Pert- oder Jana2000-Software. Verfeinerte Gitterparameter mit Standardabweichungen, der ersten unbestimmten Stelle folgend, in Klammern, restliche Werte (ohne Standardabweichungen) berechnet nach $a' = \sqrt{7}a$, $c' = 3c$. Als Residualwert R_{Bragg} sind jeweils der R_{B} -Wert der X'Pert-, sowie der R_{obs} -Wert der Jana2000-Software angegeben.

Programm	Verfeinerungsart	a'/pm	c'/pm	a/pm	c/pm	$R_{\text{Bragg}}/\%$	$R_{\text{P}}/\%$	$R_{\text{WP}}/\%$
X'Pert	kommensurabel	1118,55(5)	796,14(5)	422,77	265,38	11,75	16,20	25,11
Jana2000	kommensurabel	1118,4(1)	796,11(8)	422,72	265,37	16,33	21,56	32,04
Jana2000	inkommensurabel	1118,65	796,24(5)	422,81(2)	265,41	5,66	14,87	19,99

Verfeinerung an Laborpulverdaten des inkommensurabel modulierten NbTe_4 als Referenzwerte berichtet werden (Tab. 6, [237]). Das hierbei die Residualwerte für die Klasse der Satellitenreflexe der 4. Ordnung niedriger als für die vorhergehende Klasse liegt kann damit begründet werden, daß Reflexe dieser Klasse im allgemeinen sehr intensitätsschwach ausfallen dürften und anhand

ihres Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wahrscheinlich nicht mehr vom umgebenden Signaluntergrund unterschieden werden können. Zum Teil dürften bereits Satellitenreflexe der 3. Ordnung unter diese Einschränkung fallen, wenn man zusätzlich die Anzahl der zu einer Klasse gehorenden Reflexe mit berücksichtigt. Insofern wären die ermittelten Residualwerte nicht viel mehr als statistische Artefakte. Weil aber die Hinzunahme entsprechender Modulationsfunktionen, d.h. der zur 3. und 4. Satellitenordnung korrespondierenden höheren Harmonischen, insgesamt zu einer signifikanten Verbesserung des Modells und einer Stabilisierung desselben im Rahmen der Profilanpassung beitragen, wurden sie mit in die Verfeinerung eingebunden. Diese Strategie wurde aufgrund vergleichbarer Beobachtungen bereits früher angewendet.^[703]

Tab. 152: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen (Jana2000) des IrZn₃ auf der Basis eines (3 + 2)-dimensional inkommensurabel modulierten Strukturmodells.

	wh94	wh63	sk02	al02	wh101	irzn58
$\chi_{\text{Ir}}/\%$	23,8	24,0	24,0	24,0	24,4	24,7
a^c/pm	422,81	422,83	422,77	422,64	422,28	422,13
c^c/pm	795,62	796,21	796,14	796,61	796,94	797,79
a^{ic}/pm	422,81(2)	422,95(1)	422,81(2)	422,75(1)	422,31(1)	422,07(2)
c^{ic}/pm	795,64(3)	796,31(2)	796,24(5)	796,68(2)	796,86(3)	797,66(4)
$V^{\text{ic}}/10^6 \text{ pm}^3$	123,177(9)	123,364(5)	123,27(1)	123,304(6)	123,077(7)	123,06(1)
q_{11}	0,2901(1)	0,28600(7)	0,2870(2)	0,28612(6)	0,2856(1)	0,2855(2)
q_{21}	0,1256(1)	0,13280(7)	0,1314(2)	0,13305(6)	0,1345(1)	0,1355(2)
q_{12}	-0,1256(1)	-0,13280(7)	-0,1314(2)	-0,13305(6)	-0,1345(1)	-0,1355(2)
q_{22}	0,4157(2)	0,41880(9)	0,4184(2)	0,41917(9)	0,4200(1)	0,4210(2)
$R_{\text{obs}}/\%$ (A)	4,51 (550)	8,12 (701)	5,66 (701)	7,08 (702)	3,80 (551)	4,43(699)
$R_{\text{obs}}/\%$ (B)	2,95 (24)	5,67 (29)	4,24 (29)	4,92 (29)	2,26 (24)	4,37(29)
$R_{\text{obs}}/\%$ (S1)	4,85 (101)	7,71 (125)	5,36 (125)	6,16 (125)	4,37 (100)	4,08(125)
$R_{\text{obs}}/\%$ (S2)	5,31 (210)	9,54 (270)	7,10 (270)	8,76 (270)	4,96 (211)	4,75(269)
$R_{\text{obs}}/\%$ (S3)	5,47 (135)	11,56 (176)	7,14 (176)	10,29 (177)	4,07 (136)	4,73(175)
$R_{\text{obs}}/\%$ (S4)	5,58 (80)	8,43 (101)	5,59 (101)	7,17 (101)	4,02 (80)	4,73(101)
$R_{\text{P}}/\%$	18,18	14,68	14,83	16,86	16,74	14,90
$R_{\text{WP}}/\%$	23,53	19,40	19,94	22,04	21,40	20,09
χ^2	3,73	18,13	8,19	27,35	3,02	6,93
	wh95	stw05	wh102	wh96	wh103	wh104
$\chi_{\text{Ir}}/\%$	25,0	25,1	25,5	25,6	26,2	26,6
a^c/pm	421,98	421,85	421,53	421,43	421,31	420,89
c^c/pm	798,32	798,73	799,88	799,95	800,33	801,60
a^{ic}/pm	421,97(1)	421,84(2)	421,51(2)	421,38(1)	421,27(2)	420,89(2)
c^{ic}/pm	798,24(2)	798,60(4)	799,76(3)	799,76(3)	800,16(4)	801,46(4)
$V^{\text{ic}}/10^6 \text{ pm}^3$	123,093(6)	123,07(1)	123,054(8)	122,981(7)	122,981(9)	122,96(1)
q_{11}	0,28659(9)	0,2843(2)	0,2848(1)	0,2849(1)	0,2849(1)	0,2841(1)
q_{21}	0,13286(8)	0,1374(1)	0,1359(1)	0,13578(9)	0,1358(1)	0,1366(2)
q_{12}	-0,13286(8)	-0,1374(1)	-0,1359(1)	-0,13578(9)	-0,1358(1)	-0,1366(2)
q_{22}	0,4194(1)	0,4217(2)	0,4207(1)	0,4207(1)	0,4207(2)	0,4206(2)
$R_{\text{obs}}/\%$ (A)	3,01 (551)	4,52(697)	5,42(550)	4,07 (550)	6,80 (551)	5,26 (552)
$R_{\text{obs}}/\%$ (B)	2,17 (24)	4,42(29)	3,86(24)	3,32 (24)	5,16 (24)	3,20 (24)
$R_{\text{obs}}/\%$ (S1)	3,05 (100)	3,75(125)	5,50(100)	4,03 (100)	7,02 (100)	5,24 (101)
$R_{\text{obs}}/\%$ (S2)	3,80 (211)	4,93(268)	6,39(211)	4,66 (211)	7,26 (211)	6,71 (211)
$R_{\text{obs}}/\%$ (S3)	4,05 (136)	6,00(174)	6,44(136)	5,03 (136)	8,45 (137)	6,95 (137)
$R_{\text{obs}}/\%$ (S4)	2,96 (80)	4,03(101)	5,94(79)	3,97 (79)	7,31 (79)	5,33 (79)
$R_{\text{P}}/\%$	13,29	15,35	18,29	15,78	20,02	18,71
$R_{\text{WP}}/\%$	17,23	20,37	23,74	20,45	26,19	23,93
χ^2	2,29	24,81	3,67	2,79	3,96	3,65

21.4.2 Abhängigkeit des Modulationsvektors von der Zusammensetzung

Die aus *Rietveld*-Verfeinerungen an Pulverdaten des IrZn_3 bestimmten Komponenten σ_{1j} des Modulationsvektors \mathbf{q}_1 zeigen eine zusammensetzungsabhängige Variation über das Homogenitätsgebiet der Phase (Abb. 245).

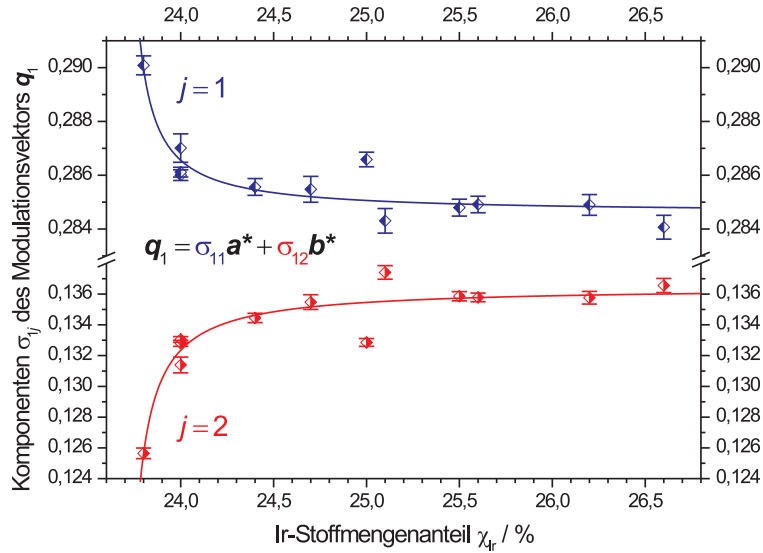


Abb. 245: Auftragung der unabhängig verfeinerten Komponenten σ_{1j} des Modulationsvektors \mathbf{q}_1 (halbgefüllte Rauten) für zwölf ausgewählte Proben des IrZn_3 (vgl. Tab. 152) gegen den Ir-Stoffmengenanteil χ_{Ir} . Der kommensurable Idealwert der Modulationsvektorkomponente σ_{11} liegt mit $\sigma_{11}^c \approx 0,286$ innerhalb, jener der Modulationsvektorkomponente σ_{12} mit $\sigma_{12}^c \approx -0,143$ außerhalb des abgebildeten Wertebereichs. Bei den eingezeichneten Kurven handelt es sich um hyperbolische Funktionen, die nach dem *Gauß*schen Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate an die Meßwerte angepasst wurden (vgl. Gl. (21.4.9) und Tab. 153). Die abgebildeten Fehlerbalken entsprechen einem Vertrauensbereich von 99,7% entsprechend $\pm 3\sigma$, worin σ die in der *Rietveld*-Verfeinerung bestimmte Standardabweichung der Meßwerte ist.

Die Variation ist hierbei zur Zn-reichen Seite des Phasengebietes stark, zur Ir-reichen Seite schwach ausgeprägt. Der Verlauf der Meßwerte kann in unterschiedlicher Weise durch einen funktionalen Zusammenhang beschrieben werden. Zum einen über ein Potenzgesetz (*power law*) der Form

$$y_p = a(x - b)^c, \quad (21.4.2)$$

oder über eine exponentielle Sättigungskurve

$$y_e = a \{1 - e^{-c(x-b)}\}, \quad (21.4.3)$$

für die gilt $\lim_{x \rightarrow \infty} y_e = a$, oder über eine hyperbolische Funktion

$$y_h = \frac{a(x - b)}{c + (x - b)} \quad (21.4.4)$$

von der Art der *Michaelis–Menten*-Gleichung. Alle Funktionen besitzen drei anpassbare Parameter a , b und c .

Die Anpassung an die verfeinerten Werte der σ_{12} -Komponente des Modulationsvektors gelingt am besten durch die hyperbolische Funktion y_h (Tab. 153): die Potenzfunktion y_p besitzt unterhalb von $\chi_{\text{Ir}} \approx 24\%$ einen zu steilen Anstieg und fällt oberhalb von $\chi_{\text{Ir}} \approx 25\%$ zu langsam ab, definitionsgemäß ohne eine Sättigung zu erreichen. Sie besitzt allerdings den Vorteil einer möglichen physikalischen Bedeutung (kritisches Verhalten, Skaleninvarianz, Phasenübergang zweiter Ordnung). Die Exponentialfunktion y_e , die üblicherweise zur Anpassung von Wachstumsprozessen mit Sättigungsverhalten eingesetzt wird, fällt demgegenüber oberhalb von $\chi_{\text{Ir}} \approx 25\%$ zu schnell ab, und besitzt im mittleren Bereich $24 < \chi_{\text{Ir}}/\% < 25$ die ausgeprägteste Krümmung aller Kurven, wodurch sie ebenfalls deutlich vom Verlauf der Meßwerte abweicht. Unterhalb von $\chi_{\text{Ir}} \approx 24\%$ gleicht ihr Verlauf dem der hyperbolischen Funktion y_h , die bis zur Ir-reichen Grenze annähernd zwischen den zuvor genannten Kurven verläuft und damit die Anpassung mit den niedrigsten Standardabweichungen und Gütefaktoren ergibt (die hyperbolische Funktion liefert zwar die beste Anpassung, was ihre Verwendung völlig legitimiert, ob sie darüberhinaus mit einer physikalischen Bedeutung versehen werden kann, läßt sich derzeit jedoch nicht sagen. Möglicherweise gibt es einen physikalisch plausibleren funktionalen Zusammenhang mit schlechterer Anpassung. Aus diesem Grund sind in Tab. 153 die Ergebnisse aller drei Modellierungsversuche gleichberechtigt aufgenommen worden).

Die Funktion y_h beschreibt den allgemeinen Fall einer Hyperbel, die einen Nulldurchgang am Punkt b besitzt (Gl. 21.4.5) und sich dem Ordinatenwert a asymptotisch annähert (Gl. 21.4.7). Die Hälfte des Sättigungswertes wird am Punkt $b + c$ erreicht (Gl. 21.4.6).

$$y_h(b) = 0 \quad (21.4.5)$$

$$y_h(b + c) = a/2 \quad (21.4.6)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y_h = a \quad (21.4.7)$$

Außerdem existiert eine vertikale Asymptote, die den Punkt $b - c$ schneidet:¹³⁹

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f^{-1}(y_h) = b - c. \quad (21.4.8)$$

Hierin bezeichnet $f^{-1}(y_h)$ die Umkehrfunktion zu y_h . Übersetzt in physikalische Variablen erhält man

$$\sigma_{12}(\chi_{\text{Ir}}) = \frac{\sigma_{12}^{\text{sat}}(\chi_{\text{Ir}} - \chi_{\text{Ir}}')}{\chi_{\text{Ir}}'' + (\chi_{\text{Ir}} - \chi_{\text{Ir}}')}, \quad (21.4.9)$$

worin σ_{12}^{sat} den Grenzwert der σ_{12} -Komponenten des Modulationsvektors darstellt, und χ_{Ir}' bzw. χ_{Ir}'' stoffmengenartige Größen darstellen, denen keine spezielle physikalische Bedeutung beigemessen wird.

Im speziellen Fall gelingt die Anpassung der Meßwerte für beide Modulationsvektorkomponenten mit Korrelationskoeffizienten von $R > 90\%$ (Abb. 245). Die Werte der verfeinerbaren Parameter a , b und c , sowie die Gütefaktoren der Anpassung sind in Tab. 153 zusammengefasst. Als Resultat

¹³⁹Bei Vorzeichenwechsel $c \rightarrow -c$ (vgl. Tab. 153) vertauscht sich die Bedeutung der Punkte $b + c$ und $b - c$ aufgrund der Spiegelung der Funktion an einer Vertikalen bei b .

der unabhängigen Anpassungen der Modulationsvektorkomponenten erhält man den funktionalen Zusammenhang des Modulationsvektors von der chemischen Zusammensetzung (ausgedrückt durch den Ir-Stoffmengenanteil):

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1(\chi_{\text{Ir}}) &= \sigma_{11}(\chi_{\text{Ir}}) \mathbf{a}^* + \sigma_{12}(\chi_{\text{Ir}}) \mathbf{b}^* \\ &= -\frac{0,2846(3) \{\chi_{\text{Ir}} - 23,6821(8)\}}{0,0022(6) - \{\chi_{\text{Ir}} - 23,6821(8)\}} \mathbf{a}^* + \frac{0,1365(6) \{\chi_{\text{Ir}} - 23,6872(9)\}}{0,010(2) + \{\chi_{\text{Ir}} - 23,6872(9)\}} \mathbf{b}^* \end{aligned} \quad (21.4.10)$$

Tab. 153: Zur Variation der Komponenten σ_{1j} des Modulationsvektors $\mathbf{q}_1 = \sigma_{11} \mathbf{a}^* + \sigma_{12} \mathbf{b}^*$ mit dem Ir-Stoffmengenanteil χ_{Ir} . Gegenübergestellt sind die Ergebnisse einer Anpassung der σ_{12} -Meßwerte durch eine Potenzfunktion y_p (Nr. 1), eine Exponentialfunktion y_e (Nr. 2) und eine hyperbolische Funktion y_h (Nr. 3). Neben den angepassten Kurvenparametern a , b und c und ihren Standardabweichungen sind mit dem χ^2 -Wert und dem Bestimmtheitsmaß R^2 zwei statistische Gütefaktoren der jeweiligen Anpassung angegeben. Von den angenommenen Funktionen besitzt die hyperbolische Funktion y_h die besten Gütefaktoren, weshalb sie auch zur Beschreibung der σ_{11} -Meßwerte herangezogen wurde. Eine Darstellung beider unter Nr. 3 bestimmten Kurven zeigt Abb. 245.

Nr.	Fitfunktion	Parameter (optimiert)	χ^2	R^2	
1	$y_p = a(x - b)^c$	a	$0,13519 \pm 0,00329$	$1,5323 \times 10^{-6}$	0,20434
		b	$23,89183 \pm 2,32160$		
		c	$0,00842 \pm 0,02166$		
2	$y_e = a \{1 - e^{-c(x-b)}\}$	a	$0,13560 \pm 0,00046$	$1,5619 \times 10^{-6}$	0,87278
		b	$23,32416 \pm 0,09152$		
		c	$5,50220 \pm 1,38425$		
3	$y_h = \frac{a(x-b)}{c+(x-b)}$	a	$0,13646 \pm 0,00057$	$1,3731 \times 10^{-6}$	0,88815
		b	$23,68721 \pm 0,00092$		
		c	$0,00971 \pm 0,00245$		
		a	$0,28459 \pm 0,00032$	$4,7054 \times 10^{-7}$	0,85195
		b	$23,68212 \pm 0,00076$		
		c	$-0,00218 \pm 0,00063$		

Daraus erkennt man, daß sich der Wert der Komponente $\sigma_{11}(\sigma_{12})$ von oben(unten) an ihren Sättigungswert $\sigma_{11}^{\text{sat}}(\sigma_{12}^{\text{sat}})$ annähert. Beide Sättigungswerte liegen für den (fiktiven) Grenzfall $\chi_{\text{Ir}} \rightarrow \infty$ unterhalb der Idealwerte, $\sigma_{11}^c = 2/7$ und $\sigma_{12}^c = 1/7$, die man im kommensurablen Fall erwarten würde. Allerdings durchläuft die Funktion $\sigma_{11}(\chi_{\text{Ir}})$ für $\chi_{\text{Ir}} \approx 24,2\%$ den Idealwert σ_{11}^c .

Auffällig am Gang der Komponenten mit der Zusammensetzung sind

- (i) die signifikante Abweichung vom hyperbolisch angenäherten Kurvenverlauf um die Idealzusammensetzung IrZn_3 der Phase, sowie
- (ii) die näherungsweise erfüllte Korrelation der Kurvenverläufe.

Während die bei $\chi_{\text{Ir}} = 24,7\%$ und $\chi_{\text{Ir}} = 25,1\%$ gelegenen Meßwerte die zweit- und dritthöchste Standardabweichung zeigen, was zunächst vielleicht auf eine Unsicherheit in der Messung

zurückgeführt werden könnte, besitzt der Meßwert bei $\chi_{\text{Ir}} = 25,0\%$ die drittniedrigste Standardabweichung im Datensatz und die niedrigste einer nicht an einem Cu- $K_{\alpha 1}$ -Diffraktometer aufgenommenen Probe. Dieselbe Probe zeigt von allen zwölf verfeinerten Pulverdatensätzen ebenfalls die niedrigsten Residualwerte, sowohl was die Anpassung der Reflexe bezüglich der *Bragg*-Orte betrifft, als auch im Hinblick auf die allgemeine Profilanpassung. Daneben zeigt sich eine Korrelation zu den ermittelten Reflexlagenverschiebungen (Tab. 143), die um die Idealzusammensetzung ein lokales Maximum aufweisen. Hinweise auf eine tatsächliche Anomalie in diesem Zusammensetzungsbereich liefert weiterhin die Auftragung des Betrages $|\mathbf{q}_1|$ des Modulationsvektors, sowie die des zwischen ihm und der \mathbf{a}^* -Achse eingeschlossenen Winkels $\phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{a}^*)$, die sich im allgemeinen (inkommensurablen) Fall und mit

$$\mathbf{q}_1 = \sigma_{11} \mathbf{a}^* + \sigma_{12} \mathbf{b}^* = \sigma_{11} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sigma_{12} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \quad (21.4.11)$$

zu

$$\frac{|\mathbf{q}_1|^{\text{ic}}}{|\mathbf{a}^*|} = \sqrt{\sigma_{11}^2 + \sigma_{11}\sigma_{12} + \sigma_{12}^2} \quad (21.4.12)$$

$$\phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{a}^*)^{\text{ic}} = \cos^{-1} \left(\frac{\sigma_{11} + \frac{1}{2} \sigma_{12}}{\sqrt{\sigma_{11}^2 + \sigma_{11}\sigma_{12} + \sigma_{12}^2}} \right) \quad (21.4.13)$$

berechnen. Im kommensurablen Grenzfall des IrZn₃ ergeben sich

$$|\mathbf{q}_1|^{\text{c}} = \frac{1}{\sqrt{7}} \mathbf{a}^* \approx 0,378 \mathbf{a}^* \quad (21.4.14)$$

$$\phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{a}^*)^{\text{c}} = \cos^{-1} \left(\frac{5}{2\sqrt{7}} \right) \approx 19,107^\circ \quad (21.4.15)$$

als entsprechende Idealwerte. Eine Auftragung beider Größen gegen den Ir-Stoffmengenanteil zeigt Abb. 246.

Neben dem allgemeinen Trend der Zunahme beider Größen mit zunehmendem Ir-Gehalt – in Richtung auf die, aber bis zur Ir-reichen Phasengrenze deutlich unterhalb der kommensurablen Idealwerte – ist deutlich ein Einbruch beider Kurven für die Idealzusammensetzung IrZn₃ zu erkennen. In diesem Zusammenhang wichtig zu erwähnen ist jedoch, daß es *keine* entsprechende Abweichung im Gang der Gitterparameter mit dem Ir-Stoffmengenanteil gibt (diese ändern sich linear (!) mit der Zusammensetzung; vgl. Abb. 238), es sich also nicht einfach um eine Falschzuordnung der Zusammensetzung handeln kann ($\chi_{\text{Ir}} = 25,0\%$ statt $\chi_{\text{Ir}} \approx 24,2\%$, für welche die beobachteten Werte der Modulationsvektorkomponenten im Trend lägen).

Zum jetzigen Zeitpunkt kann noch nicht gesagt werden, ob es sich um einen reproduzierbar zu beobachtenden Effekt handelt und wodurch er verursacht wird. Aufgrund der starken Veränderung zur nächstgelegenen Probe, die sich nur in 0,1 Prozentpunkten in ihrem Ir-Stoffmengenanteil von der ersten unterscheidet, erfordert eine Aufklärung des Phänomens aber eine *exakte* Kontrolle der Zusammensetzung oder die Möglichkeit der *in situ* Beobachtung und Analyse, z. B. innerhalb eines Transmissionselektronenmikroskopes mit angeschlossener Mikroanalyseinheit.

Die angesprochene Korrelation der Kurvenverläufe wiederum kann einfach durch eine gegenseitige Auftragung bestätigt werden (Abb. 247).

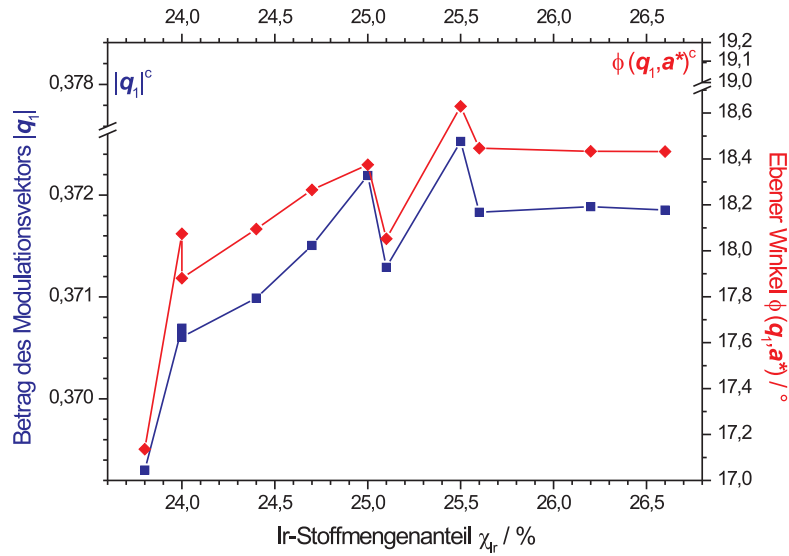


Abb. 246: Variation des Modulationsvektorbetrages $|\mathbf{q}_1|^{\text{ic}}$ und des mit der \mathbf{a}^* -Achse eingeschlossenen Winkels $\phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{a}^*)^{\text{ic}}$ mit dem Ir-Stoffmengenanteil χ_{Ir} . Auffällig ist die \mathcal{M} -förmige Abweichung vom allgemeinen Trend bei einem Ir-Stoffmengenanteil nahe der Idealzusammensetzung IrZn_3 .

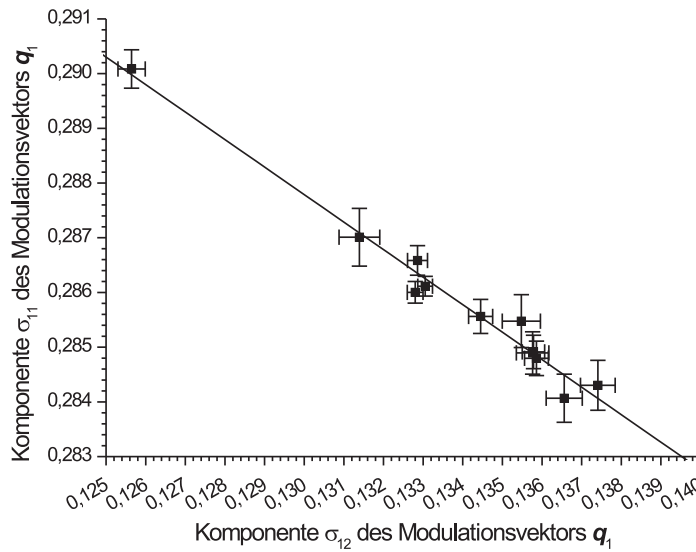


Abb. 247: Lineare Korrelation der Modulationsvektorkomponenten. Die angegebene Variationsbreite entspricht einem Bereich von $\pm 3\sigma$.

Danach besteht in guter Näherung ($R = -0,988$) ein linearer Zusammenhang

$$\sigma_{11} = -0,50(2)\sigma_{12} + 0,353(3), \quad (21.4.16)$$

der allerdings von anderer Art ist, als die Beziehung beider Komponenten, $\sigma_{11} = 2\sigma_{12}$, im kommensurablen Fall, und der von unabhängig verfeinerten Größen zunächst nicht zu erwarten ist.

An dieser Stelle kann auf jeden Fall gesagt werden, daß sich der Gang der Modulationsvektorkomponenten und der Gang der an früherer Stelle bestimmten Reflexlagenverschiebungen

entsprechen, so daß es naheliegt, das Phänomen der Reflexlagenverschiebung mit dem der zwei-dimensional inkommensurablen Modulation gleichzusetzen (zumal bei der entsprechend guten Profilanpassung mit einem (3+2)-dimensionalen Strukturmodell).

Auf der Grundlage der verfeinerten Modulationsvektoren lassen sich die Auswirkungen der inkommensurablen Modulation auf das Beugungsbild des IrZn₃ untersuchen. Hierzu definiert man zunächst den Differenzvektor

$$\Delta \mathbf{q} = \mathbf{q}^{\text{ic}} - \mathbf{q}^{\text{c}}, \quad (21.4.17)$$

aus dessen Betrag man die Größe der Reflexaufspaltung in der $h k 0$ -Ebene zu

$$\sqrt{3} |\Delta \mathbf{q}| = d_s \quad (21.4.18)$$

abschätzen kann (siehe Abb. 248 für eine qualitative Darstellung der Reflexaufspaltung in der $h k 0$ -Ebene).

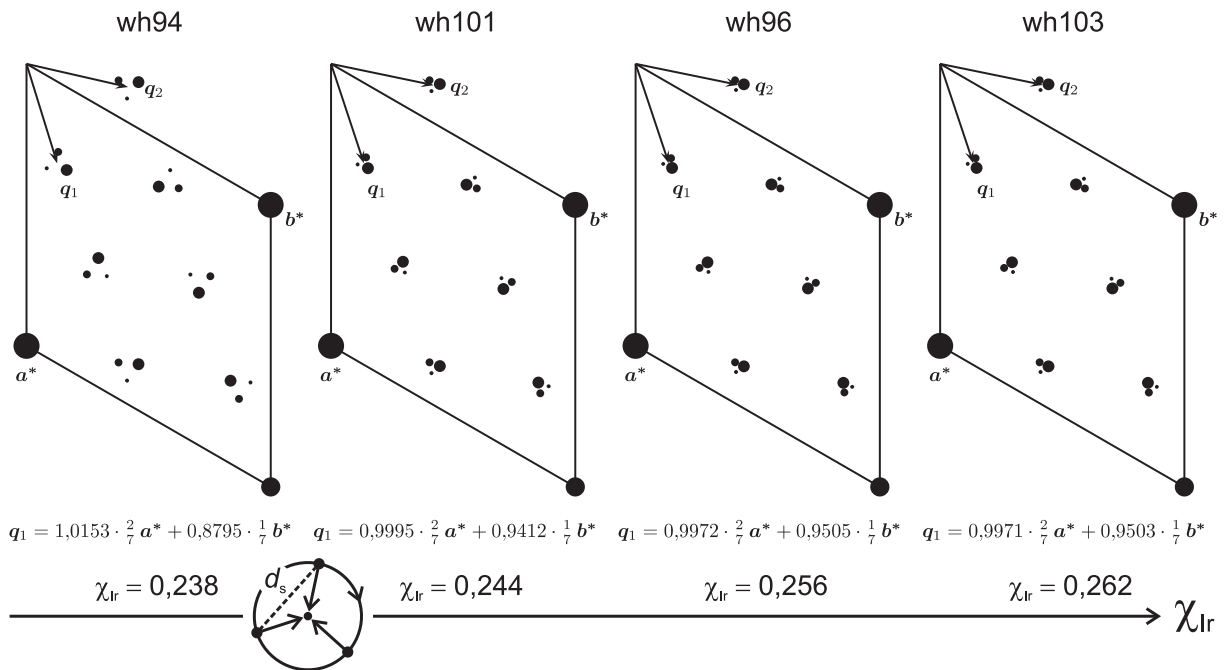


Abb. 248: Veränderung der Reflexaufspaltung d_s mit dem Ir-Stoffmengenanteil χ_{Ir} . Mit der Annäherung des Modulationsvektors an den kommensurablen Fall, $\mathbf{q}_1^{\text{ic}} \rightarrow \mathbf{q}_1^{\text{c}}$, wird die Größe der Reflexaufspaltung kleiner, um im kommensurablen Fall zu verschwinden, $d_s \rightarrow 0$. Hierbei vollziehen die Reflextripel eine Rotation um ihre Schwerpunkte, deren Lage durch die kommensurablen Idealkoordinaten beschrieben wird. Die Pfeile repräsentieren jeweils die Lage der Modulationsvektoren im kommensurablen Fall.

Eine genauere graphische Darstellung Verfeinerungsergebnisse gibt Abb. 249, in der neben den experimentell bestimmten Endpunkten des \mathbf{q}_1 -Modulationsvektors auch die nach Gl. (21.4.10) berechneten Endpunkte für verschiedene Zusammensetzungen innerhalb des Homogenitätsgebietes, sowie der Sättigungspunkt (formaler Grenzfall $\chi_{\text{Ir}} \rightarrow \infty$) eingetragen sind.

Die Auswirkungen der inkommensurablen Modulation lassen sich schließlich nicht nur im reziproken, sondern auch im Realraum studieren. Anhand der verfeinerten Modulationsfunktionen lassen sich die Lageparameter und Besetzungsfaktoren aller innerhalb eines beliebig großen Ausschnittes der inkommensurabel modulierten Struktur liegenden Atome berechnen und das Ergebnis als Strukturabbildung darstellen. In Abb. 250 und 251 sind die Grenzstrukturen des IrZn₃

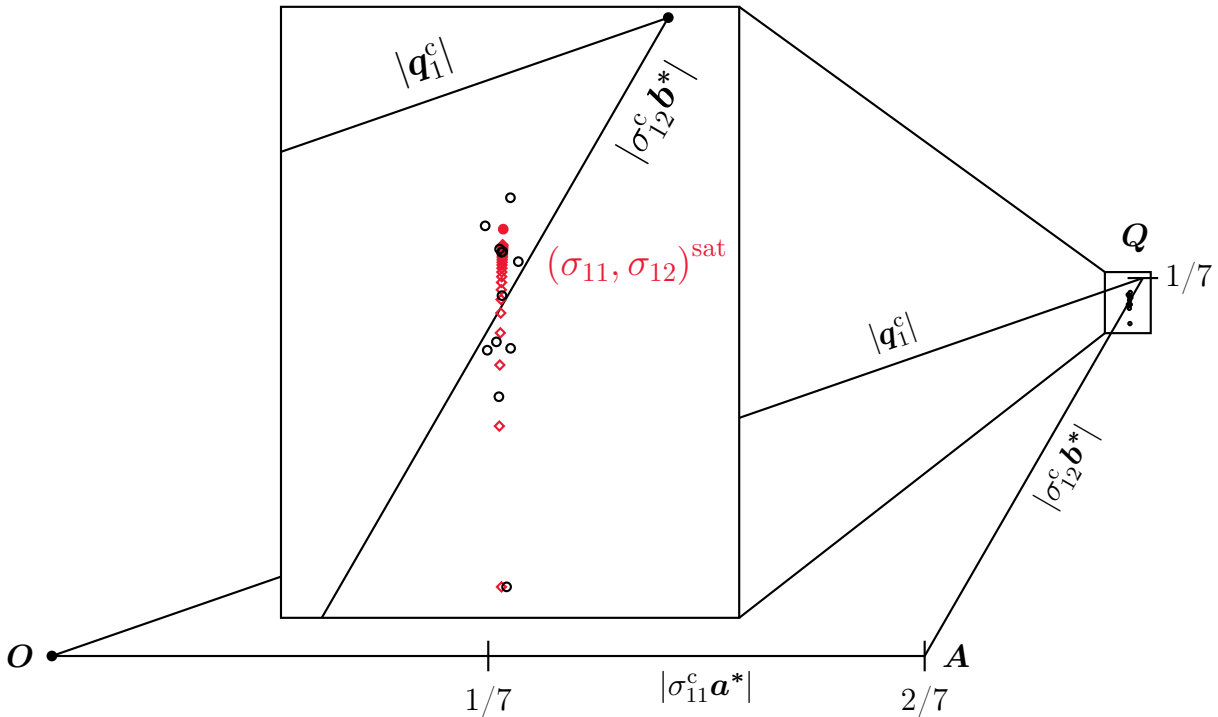


Abb. 249: Karte zur Lage der Endpunkte der verfeinerten Modulationsvektoren \mathbf{q}_1^{ic} in der $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Ebene des reziproken Raumes. Im abgebildeten Dreieck OAQ kennzeichnet O den Ursprung des reziproken Raumes, Q den Endpunkt des Modulationsvektors \mathbf{q}_1 und A den Endpunkt des auf die reziproke \mathbf{a}^* -Achse projizierten Modulationsvektors \mathbf{q}_1 ; jeweils für den kommensurablen Fall. Der wesentliche Bereich ist in einer Ausschnittsvergrößerung dargestellt, worin die Endpunkte der verfeinerten, inkommensurablen Modulationsvektoren durch offene Kreise (\circ) markiert sind. Der Verlauf der Werte von unten nach oben entspricht der Zunahme des Ir-Gehalts der jeweiligen Probe. Durch Rauten (\diamond) symbolisierte Punkte markieren den angepassten Verlauf der Modulationsvektorendpunkte als Funktion des Ir-Stoffmengenanteils (Gl. 21.4.10) in Schritten von $\Delta\chi_{\text{Ir}} = 0,001$ im Intervall $0,238 < \chi_{\text{Ir}} < 0,266$. Ein einzelner gefüllter Kreis (\bullet) kennzeichnet die Lage des Sättigungspunktes $(\sigma_{11}, \sigma_{12})^{\text{sat}}$ mit den Koordinaten $(0,2846 \ 0,1365)$.

hinsichtlich der zusammensetzungsabhängigen, inkommensurablen Modulation wiedergegeben. Jeder Ausschnitt umfasst 20×20 Basisstrukturelementarzellen. Die Kantenlänge der Superzelle ist mit $\approx 8,5$ nm aber immer noch zu klein, um eine einzelne Dreiecksdomäne bzw. das aus sechs gegeneinander verdrehten Dreiecksdomänen bestehende Strukturmotiv zu erfassen. Abgebildet werden können aber Teile der Domänengrenzflächen (grün und blau hervorgehoben), sowie die singulären Bereiche, an denen mehrere Domänen aneinanderstoßen. Ersichtlich wird auch die strukturelle Basis der Dreiecksdomänenstruktur, indem sich benachbarte Domänen im wesentlichen nur durch die Defektorientierung (rote „Hanteln“) innerhalb der primären Netze unterscheiden (im Einklang mit dem zuvor entwickelten Bild der Partialversetzungen, vgl. Abschnitt 20.5). Im Fall der Ir-reichen Probe erscheinen außerdem größere Bereiche der Struktur annähernd defektfrei und folglich unverzerrt (orange hervorgehoben) und entsprechen damit lokal einer Struktur vom Typ der ω -Phase.

Die in Abb. 246 dargestellte Variation des Modulationsvektors mit der Zusammensetzung bedingt eine unmittelbare Veränderung der Realstruktur (Dreiecksdomänenstruktur) des inkommensurabel modulierten IrZn_3 . Im folgenden werden einige wesentlichen Auswirkungen diskutiert.

Die Struktur des inkommensurabel modulierten IrZn_3 an der Zn-reichen Phasengrenze (wh94, $\chi_{\text{Ir}} = 23,8\%$) zeichnet sich bei annähernd gleicher Defektdichte durch eine größere Anzahl klei-

nerer Dreiecksdomänen aus, als für einen vergleichbaren Ausschnitt der Struktur an der Ir-reichen Phasengrenze beobachtet werden (wh104, $\chi_{\text{Ir}} = 26,6\%$). In dem in Abb. 250 dargestellten Ausschnitt der Zn-reichen Struktur (wh94) lassen sich 34 „Defektstellen“ (rot hervorgehobene Zn-Hanteln) beobachten, in denen die teilbesetzten Zn-Atome in einem mittleren Abstand von $\langle d \rangle = (117,4 \pm 15,5)$ pm voneinander entfernt sind. In dem gleichgroßen, in Abb. 251 dargestellten Ausschnitt der Ir-reichen Struktur (wh104) zählt man 36 Defektstellen, in denen der mittlere Abstand der teilbesetzten Zn-Atome für die rot hervorgehobenen hantelförmigen Defektstellen auf $\langle d \rangle = (232,9 \pm 16,8)$ pm angewachsen ist und damit bereits annähernd im physikalisch plausiblen Bereich des Bindungsabstandes einer Zn–Zn-Atombindung liegt. Die teilbesetzten Zn-Hanteln sind in beiden Fällen innerhalb einer Domäne gleichartig orientiert, wobei sich die Orientierung relativ zu der in benachbarten Domänen vorliegenden unterscheidet. Das Umklappen (*flipping*) der Defektorientierung erfolgt aufgrund der Inkommensurabilität zwar fließend, aber noch so deutlich, daß relativ schmale Domänengrenzen identifiziert werden können, in denen die Abstände und Besetzungsfaktoren des betroffenen Tripels von Atomen ausgeglichene Werte annehmen (Abb. 253). An den Schnittpunkten jeweils dreier Domänengrenzen lassen sich singuläre Strukturen mit lokal dreizähliger Symmetrie beobachten, wie sie für die defekthaltigen primären Netze der Nachbarphasen $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ charakteristisch sind, sowie solche mit lokal sechszähliger Symmetrie, wie sie in den defektfreien primären Netzen der Stammverbindung IrZn_2 auftreten. In einem solchen ungestörten Bereich (orange hervorgehobenes Zn-Hexagon in Abb. 250) liegt der mittlere Abstand mit $\langle d \rangle = (205,5 \pm 12,9)$ pm allerdings noch deutlich unterhalb des Erwartungswertes von $a/\sqrt{3}$ für ideale geometrische Verhältnisse. Der mittlere Außenwinkel des Hexagons dagegen entspricht mit $\langle \phi \rangle = (119,94 \pm 3,62)^\circ$ im Rahmen des Fehlers dem geometrischen Idealwert. Insgesamt beobachtet man für die Ir-reiche Struktur (wh104) das Vorliegen größerer ungestörter Bereiche, wobei die Schichten vergleichsweise stark gewellt erscheinen (entsprechend der Struktur der trigonalen ω -Phase). Für die Zn-reiche Struktur (wh94) erscheinen die Schichten weniger stark gewellt, die Ausdehnung defektfreier Bereiche ist verschwindend gering. Unabhängig davon beobachtet man in beiden Fällen das Vorliegen einer idealen $(\sqrt{7} a_\omega \times \sqrt{7} a_\omega \times 3 c_\omega)$ -Metrik innerhalb der Domänen.

In beiden Fällen wäre eine *Statistik über Vertexkonfigurationen* interessant, bei der die Defekte, wie im Fall des IrZn_3 zusammengefasst vorliegen. Dann gäbe die Zahl $N(5656)$ der Vertizes mit der Konfiguration 5656 direkt die Defektanzahl wieder, die Zahl $N(56^2)$ korrelierte mit der Zahl der Defektstelle unmittelbar benachbarter Vertizes und die Zahl $N(6^3)$ gäbe die Anzahl der ungestörten Vertizes wieder. Von besonderem Interesse wäre es, Abweichungen vom idealen, für die kommensurable Näherungsstruktur gültigen Verhältnis

$$N(5656) : N(56^2) : N(6^3) = 1 : 8 : 4 \quad (21.4.19)$$

festzustellen und dies anhand möglichst ausgedehnter Strukturausschnitte aus der inkommensurabel modulierten Phase zu belegen.¹⁴⁰

Auswirkungen der inkommensurablen Modulation auf die Eigenschaften Hinsichtlich der durch die Symmetrie bedingten, besonderen physikalischen Eigenschaften der *lock-in* Phase des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$

¹⁴⁰Als Grenzfälle ergäben sich Verhältnisse $N(5656) : N(56^2) : N(6^3) = 1 : 0 : 0$ („reines Defektnetz“) und $N(5656) : N(56^2) : N(6^3) = 0 : 0 : 1$ (defektfreie Struktur der hexagonalen ω -Phase), dazwischen sollten unendlich viele diskrete Realisierungen möglich sein.

stellt sich die Frage nach den Auswirkungen der inkommensurablen Modulation im Falle des IrZn_3 . Das Auftreten inkommensurabel modulierter, ferroelektrischer Domänenstrukturen, deren lokale spontane Polarisierung sich über das gesamte Kristallvolumen ausmittelt, ist bereits geschildert worden, und Vergleichbares ließe sich vielleicht auch im Falle des IrZn_3 erwarten. Mit der zur Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Struktur des IrZn_3 verwendeten Überraumgruppe ist aber eine zentrosymmetrische Punktgruppe, $\bar{3}$, assoziiert. Dadurch sollten makroskopisch die Eigenschaften, die, wie Piezoelektrizität oder optische Aktivität, das Fehlen eines Symmetrie-zentrums voraussetzen, mit dem Einsetzen der Modulation verschwinden. Abschließende Klärung können hier nur vergleichende Messungen an der modulierten und der *lock-in* Phase schaffen. Es sei allerdings angemerkt, daß das Auftreten optischer Aktivität in zentrosymmetrischen, inkommensurabel modulierten Phasen noch kontrovers diskutiert wird.^[809–811]

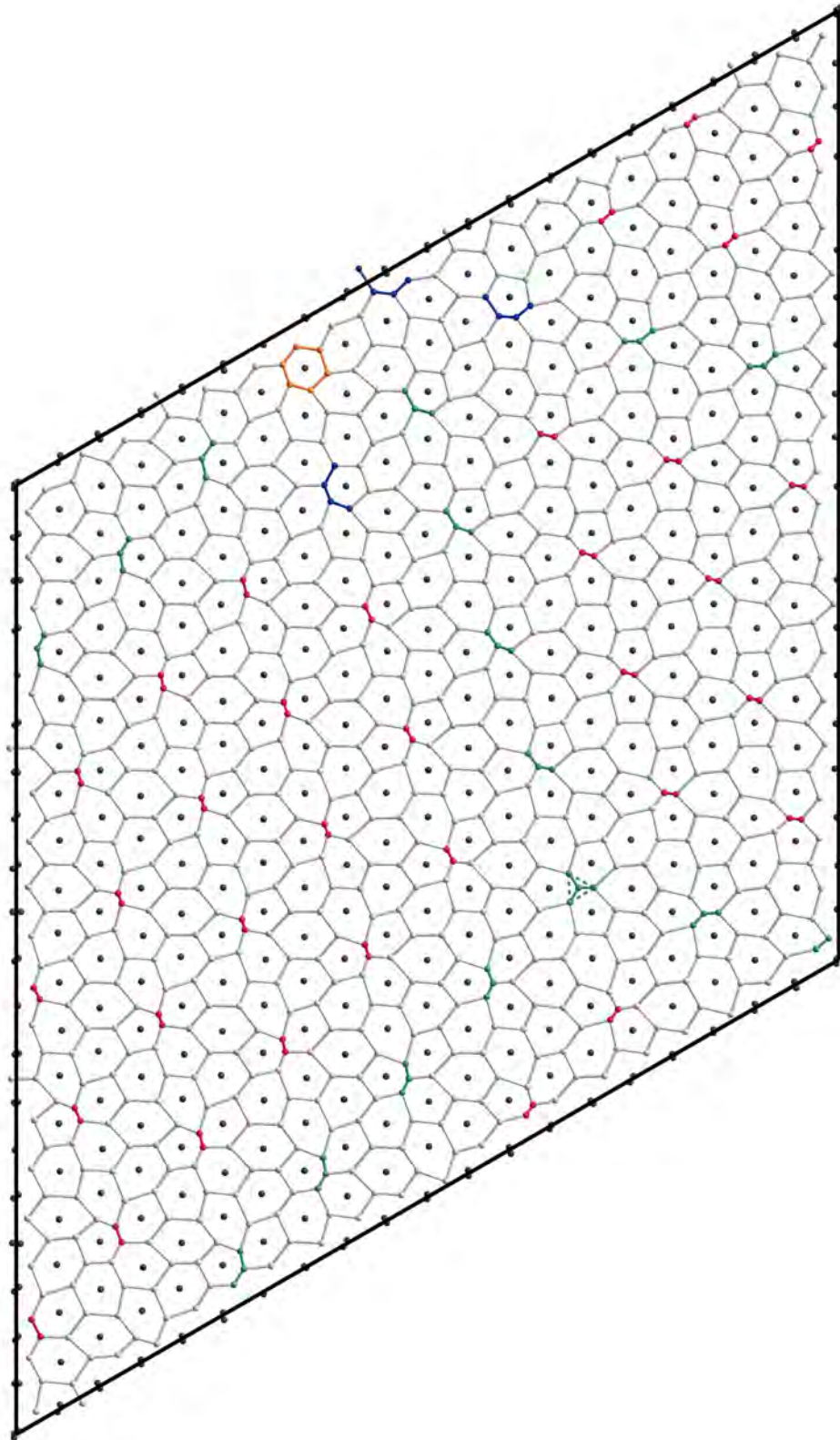


Abb. 250: Struktur des inkommensurabel modulierten IrZn₃ an der Zn-reichen Phasengrenze ($\chi_{\text{Ir}} = 23,8\%$, wh94).

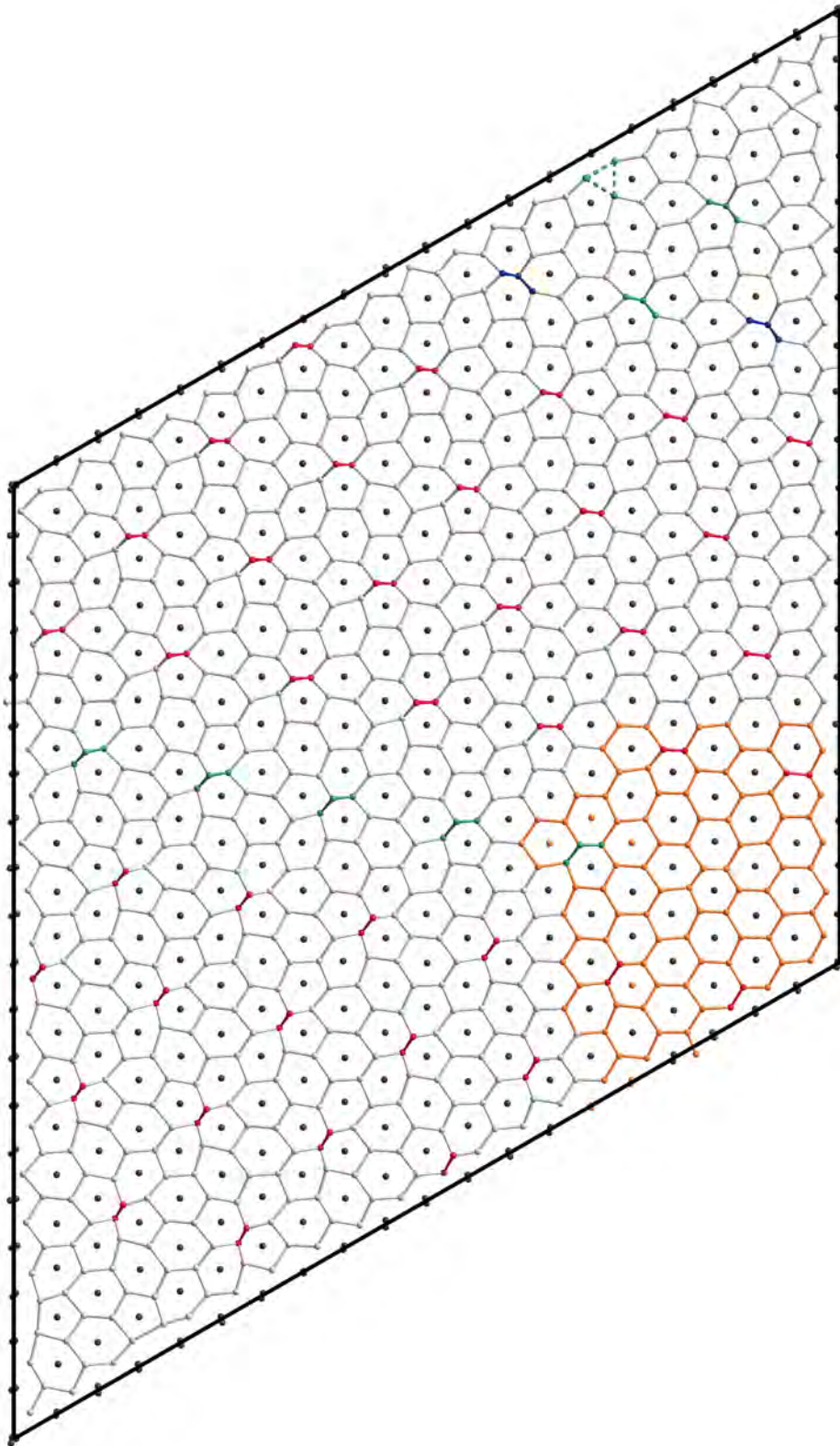


Abb. 251: Struktur des inkommensurabel modulierten IrZn₃ an der Ir-reichen Phasengrenze ($\chi_{\text{Ir}} = 26,6\%$, wh104).

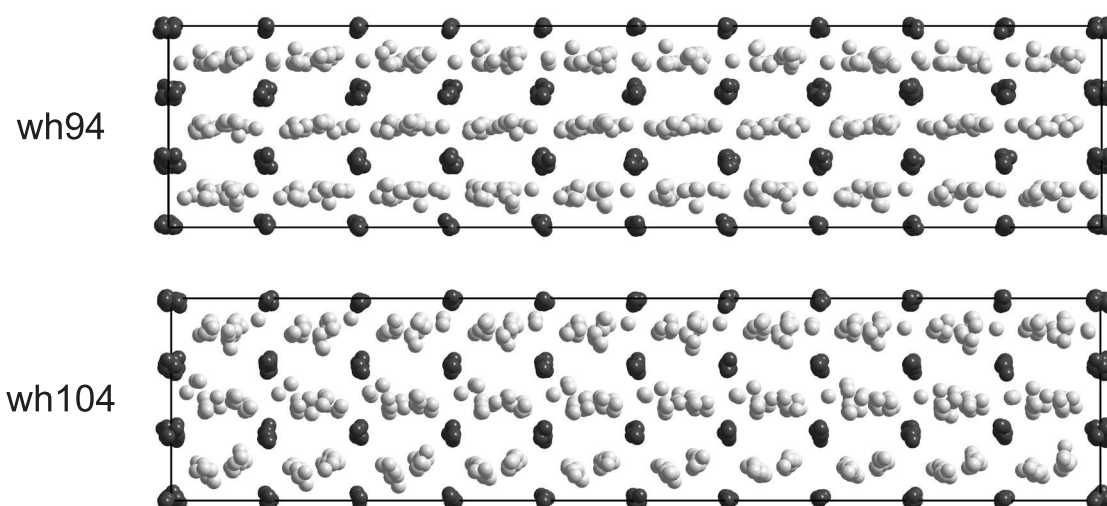


Abb. 252: Schichtartige Struktur des inkommensurabel modultierten IrZn₃ an der Zn- und Ir-reichen Phasengrenze mit leicht unterschiedlich ausgeprägter Wellung der primären Netze ($\chi_{\text{Ir}} = 23,8\%$, wh94; $\chi_{\text{Ir}} = 26,6\%$, wh104).

21.4.3 Zur Bedeutung des Superraumkonzeptes für die Strukturbeschreibung des IrZn₃ und der intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems

Einleitung Die allgemeine Bedeutung des Superraumkonzeptes zur Strukturbeschreibung ist im Abschnitt 2 erläutert. Dort wird auch auf einführende und speziellere Literatur verwiesen. An dieser Stelle soll, anhand der Beispiele für eine einheitliche Beschreibung der Strukturen von Repräsentanten einer Strukturfamilie, die über die Strukturbeschreibung des IrZn₃ hinausreichende Bedeutung des Superraumkonzeptes angedeutet werden.

Strukturfamilien und homologe Reihen von Phasen Eine über das bisher gesagte hinausgehende Bedeutung erlangt das Superraumkonzept bei der Beschreibung von Strukturfamilien oder homologen Reihen von Phasen. Innerhalb eines in sich abgeschlossenen konzeptuellen Rahmens erfolgt hierin eine umfassende kristallographische Beschreibung einzelner Strukturen. Zwischen den konventionellen, dreidimensionalen Raumgruppen der einzelnen Vertreter einer Strukturfamilie oder homologen Reihe besteht hierbei nicht notwendigerweise ein direkter Zusammenhang, z. B. im Rahmen einer Gruppe-Untergruppe Beziehung. Allerdings existiert ein solcher Zusammenhang über die Superraumgruppe, zu der sich alle auftretenden dreidimensionalen Raumgruppen als Untergruppen darstellen, die sich aus der Superraumgruppe infolge ausgewählter Symmetriestriktionen der Superraumparameter ergeben. Alle dreidimensional gitterperiodischen Realisierungen erweisen sich so als kommensurable Approximanten einer inkommensurabel modultierten Phase mit variablen Modulationsparametern, z. B. als Funktion der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Ein Beispiel hierzu bildet die Strukturfamilie der hexagonalen Ferrite mit der allgemeinen, ungefähren chemischen Zusammensetzung MFe₁₂O₁₉ (M = Pb, Magnetoplumbit). Derzeit sind mehr als 60 Vertreter (Stapelvarianten) dieser Schichtstrukturen beschrieben, mit einer maximalen

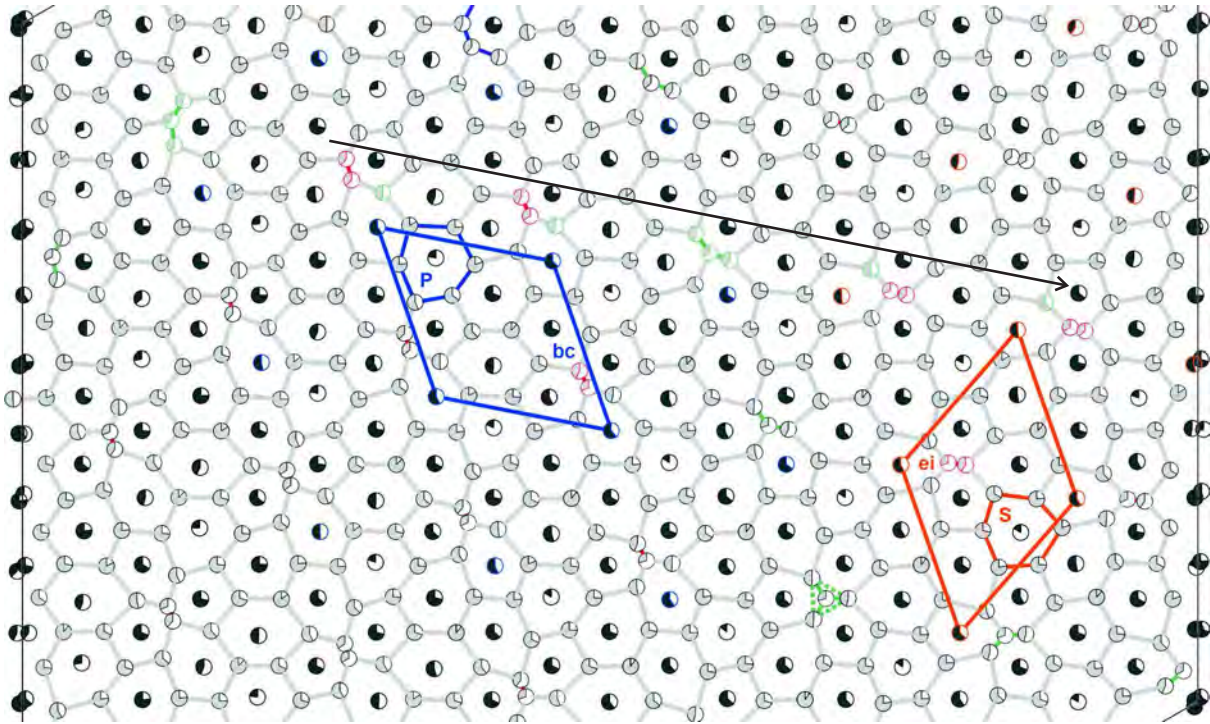


Abb. 253: Verfeinerte Besetzungsmodulation in der Struktur des inkommensurabel modultierten IrZn₃ an der Zn-reichen Phasengrenze ($\chi_{\text{Ir}} = 23,8\%$, wh94, Ausschnitt aus Abb. 250). Trotz der noch vorhandenen Mängel des abgebildeten Besetzungsmodulationsmodells (Erläuterungen im Text) lassen sich zwei wesentliche Informationen entnehmen: (i) Die innerhalb der geordneten Domänen eingezeichneten Elementarzellen (blau und orange) beschreiben um $z = \frac{1}{3}$ versetzte Schichten aus der Kristallstruktur des IrZn₃. Zur Charakterisierung ist jeweils die Lage der Defektstelle im primären Netz („ei“ vs. „bc“), sowie die Lage des Zn-Atoms im sekundären Netz („S“ vs. „P“) angegeben. Beide Strukturausschnitte sind unter den Symmetrieeoperationen einer 3_2 -Schraubenachse äquivalent; (ii) Die Umwandlung der Defektorientierungen erfolgt graduell, wie sich anhand der entlang der Pfeilrichtung angeordneten Defektstellen beobachten läßt. Im gleichen Maße, wie sich die Abstände zwischen den Atomen verlängern und verkürzen, erfolgt eine Zunahme und Abnahme der Besetzungsfaktoren der beteiligten Atome, während der Besetzungsfaktor des „wandernden“ Atoms im wesentlichen konstant bleibt.

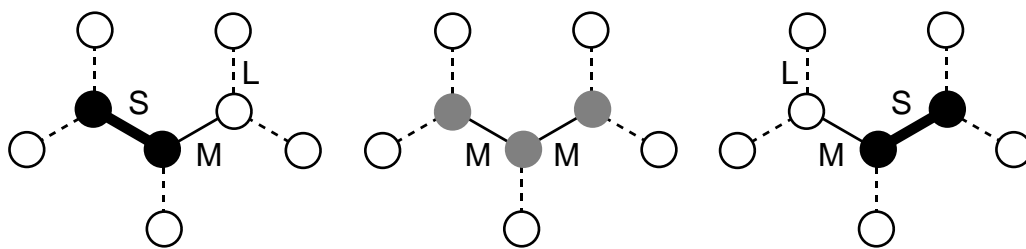


Abb. 254: Transformation einer formalen Defektstelle (Hantel aus gefüllten Kreisen) in eine nicht-äquivalente Defektstelle mit um 120° veränderter Orientierung durch Veränderung der interatomaren Abstände (schematisch; S, M und L bezeichnen kurze, mittlere und lange interatomare Abstände).

Periodizität von bis zu 157,7 nm in der Stapelrichtung der kristallographischen c -Achse.^[812] Weitere Beispiele sind die Strukturen der Bismutselenide, die sich als rhomboedrische und trigonale Stapelvarianten vom NaCl-Typ ableiten,^[813,814] sowie Strukturen, die sich von den Mineralen Pyrrhotit^[815] und Scheelit^[816] ableiten lassen. Allen bisher beschriebenen Fällen ist gemein, daß zu ihrer Beschreibung innerhalb des Superraumkonzeptes ein (3+1)-dimensionaler Formalismus angewandt wird.

Im Falle der homologen Reihe Perowskit-verwandter Strukturen der Formel $\text{Sr}_n(\text{Nb,Ti})_n\text{O}_{3n+2}$ existieren für jedes n jeweils eine (3+1)-dimensional verfeinerbare, inkommensurabel modulierte Phase sowie deren kommensurable Approximanten, d. h. eine Anzahl dreidimensional periodischer Vertreter mit unterschiedlicher Raumgruppensymmetrie. Eine vereinheitlichende Beschreibung für alle n gelingt nun unter Verwendung einer (3+2)-dimensionalen Superraumgruppe.^[817]

In jüngster Zeit konnte das Superraumkonzept, am Beispiel der homologen Reihe des Lillianits, um die Beschreibung modular aufgebauter Kristallstrukturen erweitert werden,^[818] was einschließlich der zuvor genannten Beispiele eindrucksvoll die Mächtigkeit des Superraumkonzeptes für eine Klassifizierung komplexer Kristallstrukturen aufzeigt.

Studium zweidimensionaler Defektverteilungen Im Hinblick auf die Struktur des IrZn_3 ist eine ähnliche Anwendung des Superraumkonzeptes von Bedeutung. Im Unterschied zur Strukturfamilie der hexagonalen Ferrite^[812] liegt der Schwerpunkt der Betrachtung aber nicht mehr auf der Variation der Stapelung in c -Richtung, sondern auf der Variation der Defektverteilung in der ab -Ebene senkrecht dazu. Die Mitglieder einer schichtartig aufgebauten Strukturfamilie haben dann die Anzahl der Schichten in Stapelrichtung unabhängig von der Zusammensetzung gemein, unterscheiden sich aber hinsichtlich der Translationsperiodizität innerhalb der zweidimensionalen Schichten, die aus der uniformen Verteilung von Punktdefekten in der Schichtebene resultiert. Für zweidimensionale uniforme Defektverteilungen der beschriebenen Art sagen *Elcoro* und *Perez-Mato* im Rahmen eines (3 + 2)-dimensionalen Superraummodells eine Abhängigkeit des Modulationsvektors von der Zusammensetzung voraus.^[819] Die schichtartig aufgebauten Kristallstrukturen einiger komplexer intermetallischer Phasen, z. B. die des $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$, wurden von *Uchida* als Beispiele für (kommensurabel) modulierte Phasen beschrieben, in denen die Modulation auf eine Ausordnung formaler Leerstellen in ansonsten dicht gepackten Schichten zurückgeführt wird, und zwar als Antwort auf das Vorkommen einer Ladungsdichtewelle.^[820–823]

Die Bedeutung für die Strukturbeschreibung des IrZn_3 ist aufgrund folgender Übereinstimmungen gegeben:

- (i) IrZn_3 läßt sich als schichtartig aufgebaute Phase mit zweidimensional uniformer Defektverteilung verstehen,
- (ii) die beobachtete inkommensurable Modulation kann durch einen (3 + 2)-dimensionalen Superraumformalismus beschrieben werden,
- (iii) die in diesem Zusammenhang angenommene Basisstruktur vom Typ der ω -Phase bildet das in nahezu allen, bislang strukturell charakterisierten intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems vorherrschende Strukturmotiv.

Schlußfolgerung Aus diesem Grund wird die *Vermutung* aufgestellt, daß sich die Superraumbeschreibung des IrZn_3 als Ausgangspunkt zur Entwicklung einer konzeptionell einheitlichen Strukturbeschreibung *aller* im Ir–Zn-System vorkommenden intermetallischen Phasen eignet, deren unterschiedliche Kristallstrukturen sich, als Repräsentanten einer gemeinsamen Strukturfamilie, jeweils aus einer anderen (in-)kommensurablen Modulation der Basisstruktur vom Typ der ω -Phase ergeben.

Eine allgemein gehaltene Einführung in das Phänomen der Ladungsdichtewellen geben *Tremel* und *Finckh*.^[824]

Strukturelle Ausdifferenzierung bei Überstrukturbildung z.B. begünstigt durch Erhöhung der Konfigurationsentropie. Symmetriebruch erlaubt unterschiedliche Dekoration von zuvor symmetriäquivalenten Punktlagen bzw. Auslenkung aus zuvor durch die Symmetrie fixierten Lagen, Maximierung heteronuklearer Wechselwirkungen.

21.5 Résumé

Der Vorteil der Beschreibung als inkommensurabel modulierte Struktur liegt vor allem darin, daß sich ein angemesseneres, d. h. die reale strukturelle Ausdifferenzierung besser erfassendes Strukturmodell entwickeln lässt, für dessen Beschreibung zudem meist eine deutlich geringere Anzahl freier Parameter benötigt wird.

Aus der Kenntnis der verfeinerten Modulationsvektoren und -funktionen lassen sich darüber hinaus Aussagen zu Ordnungsphänomenen jenseits translationsperiodischer Atomanordnungen treffen und Einblicke in sonst verborgen gebliebene Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erzielen.

Die Erkenntnis, daß es sich bei IrZn_3 um eine Phase mit zweidimensional, inkommensurabel modulierter Kristallstruktur handelt, und die damit einhergehenden Ordnungsphänomene legen nahe, daß es hierbei um ein System handelt, in dem die Hauptwechselwirkungen elektronischer Natur ebenfalls als vorherrschend zweidimensional charakterisiert werden können. Insbesondere im Hinblick auf das mögliche Vorliegen eines Ladungsdichtewellenzustandes und die damit verbundenen Eigenschaften scheint dies von Interesse und weiterer Experimente wert. Der (3+2)-dimensionale Ansatz zur Beschreibung des IrZn_3 als inkommensurabel modulierte Phase erweist sich so in der Summe als vereinheitlichendes Konzept, das imstande ist, die vielfältigen zu beobachtenden Phänomene, von zunächst vornehmlich struktureller Art, zu erklären.

22 Von der „idealen“ zur „realen“ Struktur des IrZn_3

Die vorherigen Abschnitte hatten die Strukturaufklärung des IrZn_3 , einer strukturell äußerst komplexen intermetallischen Phase, zum Thema. Insofern es sich dabei um das umfangreichste Kapitel der vorliegenden Arbeit handelt, scheinen einige zusammenfassende Worte zum Ausklang angemessen. Statt die einzelnen Ergebnisse in verkürzter Form zu wiederholen, soll vielmehr ein Bild des „großen Ganzen“ entwickelt werden.

Es sei daher der Gang von einer hypothetischen, artifiziellen Idealstruktur zur Struktur des IrZn_2 wie zur vorläufig am weitesten entwickelten Vorstellung von der Realstruktur des IrZn_3 noch einmal zusammenfassend in sechs Stufen skizziert (Verweise auf Abschnitte, die einzelne Strukturen zum Hauptthema haben, sind jeweils angegeben):

Modell	Metrik	Symmetrie	Besonderheiten	vgl.
IrZn ₂	$a_1 \times a_2 \times c$ $c/a \approx \sqrt{\frac{3}{8}}$	$P6/m m m$ $\vee P\bar{3} m 1$	als ht-Phase realisiert, z. T. mit diffuser Beugung	24
\uparrow				
ω -IrZn ₂	$\sqrt{7} a_1 \times \sqrt{7} a_2 \times 3 c$ $c/a \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$	$P6_2 \vee P3_2$	hypothetisch; artifizielle Metrik und Symmetrie, homogen dekoriert, defektfrei	19.4.3, 19.4.4
\downarrow				
ω -IrZn ₃	$\sqrt{7} a_1 \times \sqrt{7} a_2 \times 3 c$ $c/a \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$	$P6_2 \vee P3_2$	hypothetisch; ideal verzerrte Defektmodelle, Substitutionen $\text{Ir} \rightarrow \text{Zn} \wedge \text{Zn} \rightarrow \square$	19.6.8
\downarrow				
c1-IrZn ₃	$\sqrt{7} a_1 \times \sqrt{7} a_2 \times 3 c$ $c/a \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$	$P3_2$	realisierte 21-fache Überstruktur (kommensurable Näherung/lock-in Struktur)	19
\updownarrow				
ic-IrZn ₃	$a_1 \times a_2 \times c$ (σ_{i1}, σ_{i2}) $c/a \approx \sqrt{\frac{3}{8}}$	$P\bar{3}(\alpha, \beta, 1/3)$	(3+2)-dimensional, inkommensurabel moduliert; Dreiecksdomänenstruktur (HRTEM-Realstruktur)	21
\updownarrow				
c2-IrZn ₃	$\approx 27 a_1 \times \approx 27 a_2 \times 3 c$ $c \ll a$?	Dreiecksdomänenstruktur (kommensurable Näherung/Antiphasendomänen)	20

Jedem der „realisierten“ Strukturmodelle, drei an der Zahl und alle nur verschiedene Seiten der einen „Realstruktur“ beleuchtend, ist ein eigenes Kapitel dieser Arbeit gewidmet. Die übergeordnete Strukturbeschreibung ist davon sicher diejenige, die Gebrauch von der für aperiodische Kristalle entwickelten Methodik macht, und die Struktur des IrZn₃ als zweidimensional inkommensurabel moduliert beschreibt (Modell ic-IrZn₃). Die anderen Modelle stellen dagegen „nur“ kommensurable Näherungsstrukturen auf unterschiedlichen Skalen und mit verschieden großer struktureller Komplexität dar. Hierbei vermag das Modell c2-IrZn₃ die Domänenstruktur und damit einhergehenden Beugungsphänomene zu beschreiben, während die geordnete Struktur innerhalb der Domänen, d. h. auf einer „niedrigeren“ hierarchischen Stufe

$$\text{ic-IrZn}_3 > \text{c2-IrZn}_3 > \text{c1-IrZn}_3$$

durch das Modell c1-IrZn₃ beschrieben wird, das damit außerdem die Struktur des einfachsten aller möglichen kommensurablen Approximanten beschreibt.

Mit den im einzelnen geschilderten, auf einer bestimmten experimentellen Methode beruhenden, und zunächst widersprüchlich anmutenden Ergebnissen verhält es sich also wie mit der sprichwörtlichen Analyse des Elefanten, bei der der eine den Rüssel, der andere die Ohren, usw. untersucht und sich aufgrund dessen kein einheitliches Bild herstellen lassen will (Abb. 255).

Die alles auflösende Ansicht des Ganzen, die sämtliche Phänomene vereinende physikalische Metatheorie, liefert im Falle des IrZn₃ die Beschreibung als inkommensurabel modulierte Phase, anhand derer alle experimentellen Unklarheiten und scheinbaren Widersprüche geklärt werden können. Unterzuordnende Konzepte sind dann durch die Beschränkung auf einen ausgewählten Teil oder als Grenzfälle des durch die Metatheorie beschriebenen Sachverhaltes zu verstehen, d. h. Ausdruck verschiedener, selektiver Betrachtungsweisen.

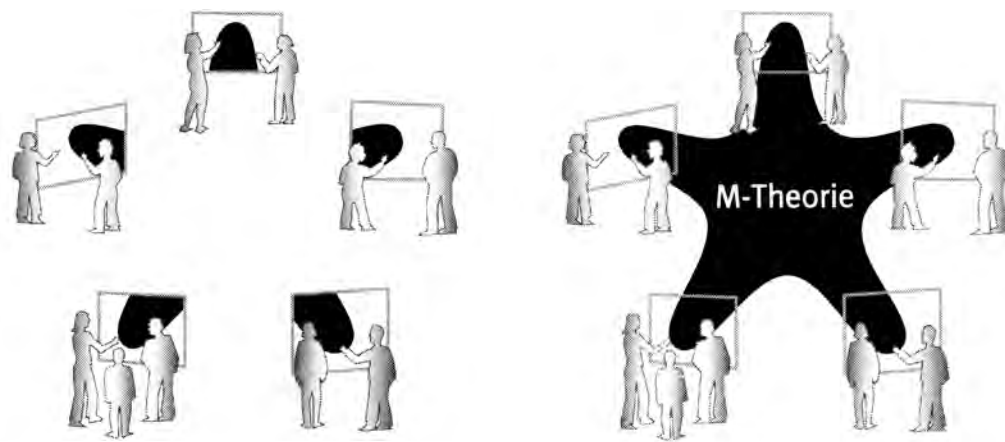


Abb. 255: Illustration zur Frage, wie sich die im vorangegangenen Kapitel entwickelten und scheinbar unterschiedlichen Strukturmodelle des IrZn_3 im Rahmen einer übergeordneten Modellbildung gemeinsam zu einem gültigen Bild von der Kristallstruktur des IrZn_3 zusammenfügen lassen; die Existenz einer solchen Beschreibung vorausgesetzt. Der Begriff „M-Theorie“, ursprünglich aus der String-Theory entlehnt, soll an dieser Stelle ganz allgemein eine vereinheitlichende *Meta*-Theorie bezeichnen, was ganz konkret derjenigen Strukturbeschreibung des IrZn_3 entspräche, die in der Lage wäre, alle Einzelbefunde der Experimente zur Röntgen- und Elektronenbeugung, zur hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie, zu den kollektiven magneto-elektrischen Eigenschaften, etc., zu erklären. (verändert aus [825]).

Teil VI

Zu den IrZn₃-verwandten Phasen Ir(Mg,Zn)₃ und IrZn₂

23 Kristallstruktur und Eigenschaften des Ir(Mg,Zn)₃

Motivation Neben der eigenständigen Suche nach bisher unbekanntem ternären Phasen und ihrer Strukturaufklärung begründet sich die Vorgehensweise der Hinzulegung einer dritten Komponente vor allem auf der bereits erlangten Kenntnis der Zustandsgebiete und Strukturen der binären Phasen des Ir–Zn Systems. Der mögliche Nutzen kann hierbei vielfältig sein:

Bildet z. B. die dritte Komponente mit einer der beiden anderen eine hinreichend ähnliche Kristallstruktur, wie diese untereinander, dann existiert prinzipiell die Möglichkeit einer Mischkristallbildung. Neben anderem kann hierbei die Feinabstimmung als wichtig erachteter physikalischer Eigenschaften Gegenstand des Interesses sein.

Auch ohne die Möglichkeit zur Bildung eines Mischkristalls kann es beim Hinzulegieren einer dritten Komponente zum Erhalt der Kristallstruktur der binären Phase kommen (unberücksichtigt der veränderten Besetzung der Lagen durch Atome). Bei den so erhaltenen Phasen handelt es sich um ternäre Substitutionsvarianten der binären Stammphase. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist die Stabilität ternärer Substitutionsvarianten eine Funktion der Zusammensetzung, und zwar entsprechend der Dimensionalität des Zustandsdiagramms eine Funktion von zwei stöchiometrischen Variablen: Ir_xMg_yZn_{1-(x+y)}. Betrachtet man jeweils nur einen diadochen Ersatz, z. B. Ir ↔ Zn, Ir ↔ Mg oder Zn ↔ Mg dann existieren jeweils kritische Substitutionsgrade, bei deren Überschreitung es zu einer Entmischung kommt, zum Teil unter Neubildung einer ternären Phase anderer Struktur. Die Kenntnis der Zusammensetzung einer Phase, die einem kritischen Substitutionsgrad entspricht, ist dabei nicht nur bei der Kartierung und Aufstellung des Phasendiagramms von Bedeutung. Vielmehr ergibt sich die Möglichkeit, durch eine chemische Substitution die elektronische Struktur einer Phase zu studieren und zwar mindestens in zweifacher Weise: zum einen über die spezifische Dekoration und die bevorzugte Besetzung kristallographischer Lagen in der Substitutionsvariante (Färbeproblem, lokaler Ladungsausgleich), zum anderen über die Veränderung elektronischer Invarianten (valenzelektronenkontrollierte Stabilisierung einer Struktur). Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des hinzulegierten Elementes besitzen einen unmittelbaren Einfluß auf die vorherrschenden strukturbestimmenden Faktoren und zum Teil makroskopisch feststellbare Auswirkungen, z. B. bezüglich der Gitterparameterabmessungen. Das zusätzliche Element dient als kristallographische Sonde.

Im konkreten Fall erwies sich Mg als Element der Wahl. Entsprechend den jeweiligen Elektronenkonfigurationen für Mg, [Ne] 3 s², und Zn, [Ar] 3 d¹⁰ 4 s², besitzen beide Elemente die gleiche Anzahl an Valenzelektronen (*isovalente* Elemente), insofern bleibt bei einem Ersatz Zn ↔ Mg die Valenzelektronenkonzentration, und – *Hume-Rothery* folgend – die Kristallstruktur, unverändert. Im Vergleich mit Zn ist Mg geringfügig elektropositiver, die Elektronegativitäten *EN* nach Allred

und Rochow betragen $EN(\text{Mg}) = 1,2$ und $EN(\text{Zn}) = 1,7$ ($EN(\text{Ir}) = 1,6$). Bemerkenswert ist allerdings die Umkehrung der Polarität, insofern $EN(\text{Ir}) < EN(\text{Zn})$ aber $EN(\text{Ir}) > EN(\text{Mg})$ gilt. Die absolute Elektronegativitätsdifferenz sollte eine Umsetzung jedoch in jedem Fall begünstigen. Als vermutlich bedeutensten Unterschied darf aber die Differenz in den Atomradien¹⁴¹ gelten: $r_{\text{Mg}} = 159,9$ pm gegenüber $r_{\text{Zn}} = 133,5$ pm ($r_{\text{Ir}} = 135,7$ pm). Demzufolge sollte sich Mg in erster Linie als *geometrische* Sonde erweisen.¹⁴² Eine erfolgreiche Substitution $\text{Zn} \rightarrow \text{Mg}$ sollte sich daher diffraktometrisch eindeutig über eine Zunahme der Gitterparameter (des Elementarzellvolumens) nachweisen lassen. Hinsichtlich der Röntgeneinkristallstrukturanalyse kann Mg aufgrund seines Streuvermögens sehr gut von Ir und Zn unterschieden werden (Ir: $77 e^- \gg \text{Zn}: 30 e^- \gg \text{Mg}: 12 e^-$). Schließlich erweist sich Mg auch hinsichtlich der mikroanalytischen Bestimmung der Zusammensetzung als vorteilhaft, insofern die im Röntgenspektrum (EDX) nachzuweisende Mg-*K* Linie mit keiner anderen anzutreffenden Emissionslinie des Ir oder Zn (oder gelegentlicher Verunreinigungen, z. B. durch O) überlagert (siehe hierzu Abb. 260).

Aufgrund dieser Eigenschaftskombination erweist sich Mg als geeignete kristallographische Sonde, um bei unveränderlicher Valenzelektronenkonzentration, im Sinne des *Hume-Rothery*-Konzeptes, selektiv den Einfluß geometrischer Faktoren (Radienverhältnis Mg : Zn) auf die Phasenbildung zu untersuchen. Die hier vorgestellten Ergebnisse können dabei nur den Beginn einer umfassenderen systematischen Studie darstellen, zeigen jedoch bereits die Bedeutung geometrischer Faktoren für die strukturelle Ausdifferenzierung auf: binäres IrZn_3 kristallisiert in einer inkommensurabel modulierten Struktur, von der sich eine beinahe-kommensurable Approximantenstruktur mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik ableitet; $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ kristallisiert homoötyp hierzu, entsprechend einer echt-kommensurablen Approximantenstruktur derselben Metrik (*lock-in* Phase).

23.1 Präparation und Charakterisierung des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$

23.1.1 Synthese

Allgemeine Vorbemerkungen Die Synthese ternärer, Mg-haltiger Phasen gelingt auf direktem Wege aus den Elementen Ir, Mg und Zn; allerdings ist eine Umsetzung in Quarzglasampullen, aufgrund der Reaktivität des Mg gegenüber diesem Material, auch bei moderaten Reaktionstemperaturen (< 1000 °C) nicht möglich. Von mehreren getesteten Alternativen (Umsetzungen in Mo- und Stahltiegeln, sowie in graphitierten Quarzglasampullen) erwies sich die Synthese in Tantaliegeln als die einzig geeignete, die abhängig von der Reaktionsführung mit einem zusätzlichen Einsatz aus Glaskohlenstoff versehen waren. Dieser erwies sich als zwingend notwendig, sobald, zum Zwecke der Gewinnung von Einkristallen, aufgeschmolzene Reguli des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ hergestellt werden sollten; der Schmelzpunkt der ternären Phase liegt deutlich oberhalb von 1200 °C, entsprechend hoch ist, bereits bei binären Ir-Zn-Phasen, die Reaktivität der Schmelze gegenüber dem Tiegelmateriale einzuschätzen. Für die Herstellung gesinterter Präparate konnte jedoch darauf verzichtet werden, solange die Reaktionstemperatur nicht zu hoch und die Reaktionsdauer nicht zu lange gewählt wurden.

¹⁴¹bezogen auf den halben Atomabstand in der Elementstruktur und Koordinationszahl 12; Mg und Zn kristallisieren beide formal in der hexagonalen dichtesten Kugelpackung, jedoch für die Zn-Struktur mit einem hexagonalen Achsenverhältnis, das deutlich vom Idealwert $c/a(\text{hcp}) = \sqrt{\frac{8}{3}}$ abweicht (Elongation in Richtung der *c*-Achse).

¹⁴²die relative Größe des Mg gegenüber dem Zn findet ihren Ausdruck auch in einer leichteren Polarisierbarkeit.

Bereits in Abschnitt 5.7 wurden Experimente zur Synthese *und* Kristallzucht beschrieben, bei denen versucht wurde, die ternäre Legierung aufzuschmelzen ($T_{\max} \approx 1250 \text{ °C}$), um somit relativ leicht an für weitere Untersuchungen geeignete Einkristalle zu gelangen. Die Ausgangszusammensetzung der Proben entsprach zumeist der Formel $\text{Ir}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{65}$, da für mikrokristalline Proben dieser Zusammensetzung ein Verschwinden der bei binärem IrZn_3 zu beobachtenden inkommensurablen Modulation nachgewiesen werden konnte. Einkristalle dieser lock-in Phase sind in diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung zur Aufklärung und Beschreibung der in der binären Phase vorliegenden aperiodischen Ordnungszustände. Aufschmelzversuche in Tantaliegeln führen jedoch in allen Fällen zu mehr oder minder starken Reaktionen mit dem Tiegelmateriale, weshalb zwar teilweise ternäre Legierungen erhalten werden konnten, ohne jedoch eine hinreichende Kontrolle über deren Zusammensetzung zu haben. Die Materialverluste waren so groß und unterschiedlich, daß eine etwaige Korrektur über die Einwaage der Edukte aussichtslos und nur eine Änderung des experimentellen Aufbaus unter Verwendung eines geeigneteren Tiegelmateriale sinnvoll erschien. Kaum erwähnenswert ist, daß die geforderten Reaktionsbedingungen bei der speziellen Mischung der Elemente den Bereich möglicher Verfahren und Materialien stark einschränkt. Syntheseveruche in carbonisierten Quarzglasampullen und Metalliegeln sind im Abschnitt 5.7 ausführlicher erläutert; im folgenden werden zwei Methoden beschrieben, mit denen erfolgreiche Umsetzungen möglich sind.

Synthese in Tantalampullen Für die Herstellung *gesinterter* Präparate des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ erfolgte die Umsetzung in aus Ta-Rohr (Außendurchmesser: 8 mm, Wandstärke: 0,5 mm, Höhe: 15 bis 25 mm) gefertigten Tiegeln. Die vermengten Edukte wurden zuvor zu Tabletten verpresst (Außendurchmesser: 6 mm, Preßdruck: 20 kN, Preßdauer: 2 min, kalte Pressung), um damit die Auflagefläche gering zu halten und auf diese Weise das Ausmaß möglicher Nebenreaktionen mit dem Tiegelmateriale weitestgehend zu begrenzen. Die Edukte wurden hierbei zumeist als Pulver vorgelegt, um eine möglichst homogene Durchmischung des Preßklings zu erreichen. Hierbei wurde auch ein höheres Risiko der Verunreinigung durch die oberflächlich anhaftenden Oxide MgO und ZnO in Kauf genommen. Kürzere Tiegel wurden nach der Befüllung mit einem passenden Deckel versehen, längere Tiegel durch Quetschen verschlossen, in beiden Fällen wurden die Tiegel anschließend entlang der Kontaktflächen unter Schutzgasatmosphäre gasdicht verschweißt (Schutzgas: Ar; Schweißstromstärke: $\approx 45 \text{ A}$). Die Dichtheit der entstandenen Schweißnaht wurde visuell, z. T. unter Zuhilfenahme des Auflichtmikroskops geprüft; in einem erfolgreich verschlossenen Tiegel fand man die eingeschlossene Tablette frei beweglich, wodurch sichergestellt war, daß während des Schweißprozesses kein nennenswertes Aufschmelzen der Tablette stattgefunden hat und das Risiko eines Stoffverlustes durch verdampfendes Mg bzw. Zn stark vermindert war. Ein erst während der Umsetzung auftretender Massenverlust ließ sich durch eine, direkt vor und nach der Reaktion durchgeführte Wägung der Tiegel detektieren.

Ein Aufschmelzen der ternären Legierung war allerdings auch in Tantalampullen nicht möglich, ohne daß es zu Reaktionen mit dem Containermateriale gekommen wäre. Auch bei der Wahl kurzer Aufschmelzzeiten (10 min.) und schneller Abkühlraten (2000 K/h) ist üblicherweise ein massiver Massenverlust zu beobachten, wobei die genaue Natur der stattfindenden Vorgänge und insbesondere der Verbleib der eingesetzten Elemente bisher unklar geblieben ist. Soviel kann jedoch gesagt werden, daß die Verwendung von Tantalampullen für aus den Metallen Mg und Zn hergestellte Schmelzen unproblematisch erscheint (siehe hierzu ^[189] für Schmelzen mit $n_{\text{Mg}} : n_{\text{Zn}} \approx 1 : 2$ und

geringen Mengen an Seltenerdmetallen). Demgegenüber existieren mit IrTa_3 , IrTa (dimorph) und Ir_3Ta vier binäre intermetallische Phasen, die z. T. , aufgrund ihrer hohen Bildungsenthalpien, als Hochtemperaturmaterialien eingesetzt werden,^[187] so daß Nebenreaktionen des Tantalriegels mit dem aus Ir, Mg und Zn bestehenden Eduktgemengen auf die Bildung dieser intermetallischen Phasen zurückgeführt werden dürfte.

Synthese und Kristallzucht in Tantalampullen mit Glaskohlenstoffeinsatz Für die Herstellung *aufgeschmolzener* Präparate des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ erfolgte die Umsetzung ebenfalls in Ta-Tiegeln, wobei zusätzlich ein Einsatz aus Glaskohlenstoff verwendet wurde. Auf diese Weise ließ sich jeglicher direkter Kontakt der Schmelze mit dem Ta der Tiegelwandung und dadurch begründete Nebenreaktionen vermeiden. Die Abmessungen der vorrätigen Glaskohlenstofftiegel (Außendurchmesser: 13,3 mm, Wandstärke: 2,5 mm, Höhe: 14,6 mm, Bodenstärke: 2,2 mm; siehe Abb. 256) erforderten eine Anpassung der aus Ta-Rohr (Außendurchmesser: 12 mm, Wandstärke: 1 mm) gefertigten Umhüllung. Zunächst erfolgte eine Aufweitung des Ta-Rohrs auf den Außendurchmesser des Glaskohlenstofftiegels, um diesen passgenau einlegen zu können. Anschließend wurde das 7 cm lange Stück Ta-Rohr an einem Ende zusammengedrückt und an der Kontaktfläche der Ta-Bleche verschweißt (Schweißstromstärke: 60 A). Daraufhin erfolgte die Einwaage der elementaren Edukte in den in Tab. 156 aufgeführten Mengen (wh109). Hierbei wurden das Ir-Pulver und die Zn-Granalien wie vom Hersteller bezogen ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt; das 3 mm breite Mg-Band wurde zuvor, zur Entfernung der an ihm haftenden Oxidschicht, durch mehrmaliges kurzes Eintauchen in konzentrierte HCl von derselben befreit, anschließend mit destilliertem Wasser, Aceton und Petrolether gespült und portioniert (Abb. 256).



Abb. 256: Synthese des $\text{Ir}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_3$ und Präparation in Form eines aufgeschmolzenen Regulus – I ($x = 2/15$; wh109). Abgebildet sind als Edukte mattgraues Ir-Pulver (a), in Stücke geschnittenes, silberglänzendes Mg-Band (b) und halbierte, silberglänzende Zn-Granalien (c), sowie ein Einsatz aus Glaskohlenstoff (d) und der umhüllende Ta-Tiegel (e). Die Umsetzung erfolgte im Gramm-Maßstab.

Alle Elemente wurden zusammen locker in den Glaskohlenstoffeinsatz gefüllt, wobei das am wenigsten flüchtige Ir-Pulver als Deckschicht verwendet wurde. Aufgrund des Glaskohlenstoffeinsatzes, der einen direkten Kontakt des Eduktgemenges mit der Wandung des Ta-Tiegels sicher

auschloß, war die vorherige Pressung zu einer Tablette nicht nötig. Da die Reaktion in der Schmelze erfolgte konnten die Edukte zudem in möglichst grober Form vorgelegt werden, nämlich als Band und Granalien, um damit den Eintrag von MgO und ZnO weitestgehend zu verringern. Der mit dem befüllten Glaskohlenstoffeinsatz bestückte Ta-Tiegel wurde anschließend am zweiten Ende in ähnlicher Weise wie bereits geschildert verschweißt (Abb. 257), wobei zuvor ein weitestgehender Austausch der Atmosphäre vorgenommen wurde (Befüllung mit Ar-Schutzgas in der Schleusenkammer eines Handschuhkastens). Das Verschweißen erfolgte in einem eigenkonstruierten Lichtbogenofen unter Ar-Schutzgas und bei ständiger Kühlung mittels einer wassergekühlten Vollkupferhalterung. Die Umsetzung erfolgte anschließend in einem evakuierbaren Kaltwandofen (1300 °C, 10 min, Aufheiz- und Abkühlrate jeweils 1000 °C/h, exponentieller Temperaturabfall bei der Abkühlung ab etwa 500 °C).



Abb. 257: Synthese des $\text{Ir}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_3$ und Präparation in Form eines aufgeschmolzenen Regulus – II ($x = 2/15$; wh109). Abgebildet ist der gasdicht verschweißte Ta-Tiegel.

Bei der anschließenden Öffnung des umhüllenden Ta-Tiegels wurde ein mattgrauer, linsenförmig aufgeschmolzener Regulus vorgefunden (Abb. 258, der um 26,5 mg weniger Masse besaß, als die Summe der eingesetzten Edukte).

23.1.2 Einordnung des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ in das ternäre Phasendiagramm

Zur Kenntnis des ternären Systems Ir–Mg–Zn Über intermetallische Phasen des ternären Ir–Mg–Zn-Systems ist bislang nichts berichtet.¹⁴³ Die im nachfolgenden vorgestellten Ergebnisse stellen daher den ersten Versuch zur Erschließung dieses Systems dar. Ausgangspunkte sind die bereits aufgeklärten Gebiete der binären Phasendiagramme und im speziellen Fall die binären Phasen $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ und IrZn_3 , für die nach der Existenz magnesiumhaltiger Substitutionsvarianten von homöotyper Struktur gesucht wurde.

Zur Kenntnis der binären Systeme Ir–Mg und Mg–Zn Den Ausgangspunkt zur Erschließung eines ternären Zustandsdiagramms bilden die in den binären Zustandsdiagrammen zusammengefassten Phasenbestände. Für das in dieser Arbeit weitgehend erschlossene Ir–Zn System sind die darin auftretenden Phasen und wichtige kristallographische Daten derselben in einer Übersicht

¹⁴³Auf Basis einer kombinierten Recherche in den Chemical Abstracts, der Datenbank ICSD, *Pearson's Handbook* bzw. *Pearson's Database* und den Sammlungen von Phasendiagrammen des NIMS (*Pauling File*) und der AMS.

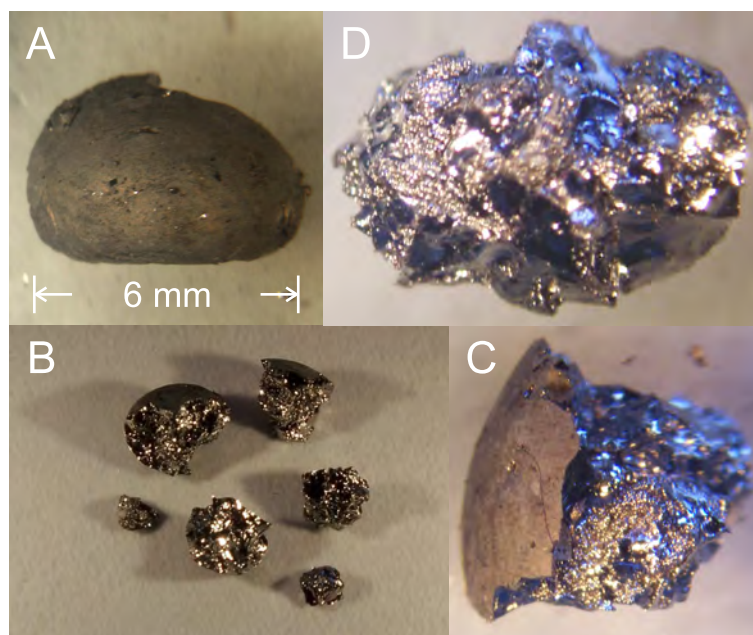


Abb. 258: Synthese des $\text{Ir}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_3$ und Präparation in Form eines aufgeschmolzenen Regulus – III ($x = 2/15$; wh109). Abgebildet sind der erschmolzene Regulus (A), einige grobe Bruchstücke desselben (B), ein einzelnes Bruchstück mit mattgrau oxidiertener Ober- und silberglänzender Bruchfläche (C), sowie ein von allen oxidierten Anhaftungen befreites Stück der Legierung (D), das in dieser Form für magnetische Messungen verwendet wurde (die oberflächliche Oxidation ist auf den unzureichenden Ausschluß von Luft zurückzuführen, was sich wiederum durch die konkret verwendete Tiegelgröße und die damit verbundenen Besonderheiten in der praktischen Vorbereitung der Reaktion begründen läßt). Eine rasterelektronenmikroskopische Abbildung der Bruchstücke zeigt Abb. 261.

dargestellt (siehe hierzu Tab. IV in Abschnitt 27). Für die Phasen des Ir–Mg sowie des Mg–Zn Systems gibt Tab. 154 eine entsprechende Übersicht.

Tab. 154: Ausgesuchte kristallographische Daten der strukturell aufgeklärten Phasen des Ir–Mg und des Mg–Zn Systems. Über Phasen der Zusammensetzung MgZn und MgZn_5 berichtet [826]; die Strukturen sind aber bislang nicht aufgeklärt, die berichteten Gitterparameter nicht bestätigt worden.

Phase $\text{M}_x\text{M}'_y$	$\chi_{\text{M}}/\%$	Pearson Symbol	Raumgruppen-typ (Nr.)	a/pm	b/pm	c/pm	$\beta/^\circ$	Lit.
$\text{Ir}_4\text{Mg}_{29}$	12,1	$cF 396$	$F\bar{4}3m$ (216)	2011,48(3)	a	a	90	[443]
$\text{Ir}_7\text{Mg}_{44}$	13,7	$cF 408$	$F\bar{4}3m$ (216)	2009,7(1)	a	a	90	[444]
$\text{Ir}_3\text{Mg}_{13}$	18,8	$hR 96$	$R\bar{3}c$ (167)	1607,0(2)	a	844,88(9)	90	[827]
IrMg_3	25,0	$hP 24$	$P6_3cm$ (185)	792,7(1)	a	819,0(5)	90	[828]
$\text{IrMg}_{2,8}$	26,8	$hP 24$	$P6_3cm$ (185)	792,7(1)	a	856,0(4)	90	[828]
Ir_2Mg_5	28,6	$hP 28$	$P6_3/mmc$ (194)	860,1(1)	a	814,5(1)	90	[829]
IrMg	50,0	$oC 304$	$Cmce$ (64)	1846,948(6)	1617,450(5)	1682,131(5)	90	[188]
$\text{Ir}_{2,7}\text{Mg}_{2,3}$	54,0	$mC 50$	$C2/m$ (12)	1858,2(2)	523,08(6)	855,1(1)	97,645(9)	[358, 830]
Ir_2Mg	66,7	$hP 12$	$P6_3/mmc$ (194)	516,9(1)	a	838,5(2)	90	[359]
$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	15,4	$cP 39$	$Pm\bar{3}$ (200)	855,2(5)	a	a	90	[831]
MgZn_2	33,3	$hP 12$	$P6_3/mmc$ (194)	515	a	848	90	[832]
Mg_4Zn_7	36,4	$mC 110$	$C2/m$ (12)	2596	524	1428	102,5	[833]
$\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$	45,7	$hR 276$	$R\bar{3}c$ (167)	2577,58(13)	a	876,24(6)	90	[834]
$\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$	71,8	$oI 158$	$Immm$ (71)	1408,3(3)	1448,6(3)	1402,5(3)	90	[835]

Abb. 259 stellt das erstmalig bearbeitete Zustandsdiagramm des ternären Systems Ir–Mg–Zn vor, in das die Positionen aller in dieser Arbeit bearbeiteten Proben definierter chemischer Zusammensetzung eingetragen sind.

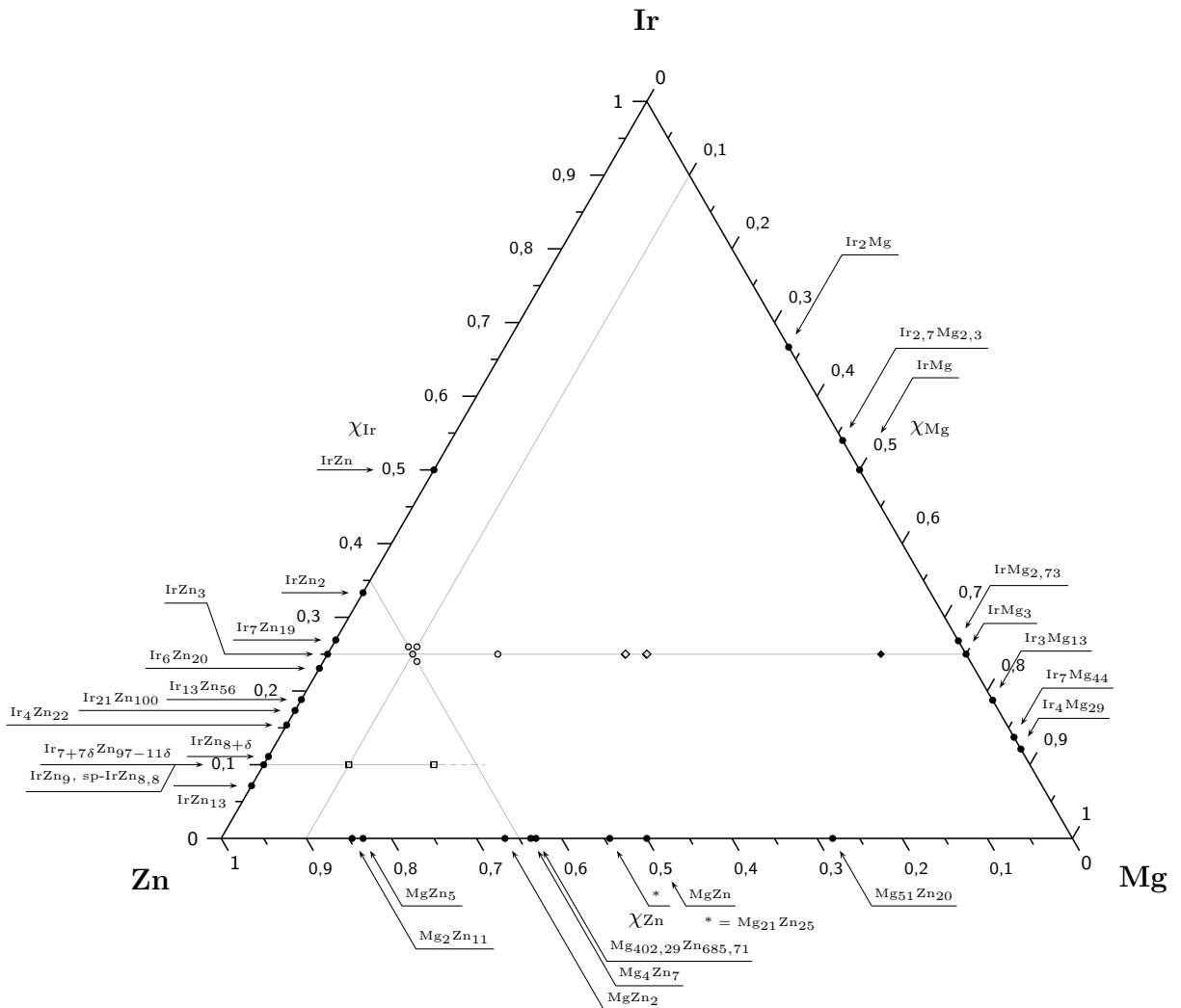


Abb. 259: Vorläufiges Zustandsdiagramm des Ir–Mg–Zn-Dreistoffsystems bei Atmosphärendruck. Angegeben sind Informationen zu den binären Randphasen, sowie Hinweise auf die selbst hergestellten und charakterisierten Proben, welche den ersten Erschließungsversuch der ternären Phasendiagramms darstellen. Die unterschiedlichen Symbole (Kreise, Quadrate, Rauten etc.) kennzeichnen jeweils voneinander abzugrenzende Phasengebiete, entsprechend den Ergebnissen der röntgenographischen Phasenanalyse.

23.1.3 Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Verhalten des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ entspricht phänomenologisch dem der binären Stammverbindung IrZn_3 . Unterhalb einer kritischen Temperatur lassen sich kooperative magnetische Ordnungsphänomene mit ferromagnetischem Charakter beobachten. Hier, wie im Falle der binären Stammverbindung, ist der Effekt (bezogen auf die gemessenen Magnetisierungswerte) nur schwach ausgeprägt, aber voll reproduzierbar. Die Ergebnisse für die Proben ch11 (gesintert) und wh109 (aufgeschmolzen) sind in Abschnitt 9.5 beschrieben.

23.2 Rasterelektronenmikroskopie und Mikroanalyse

Kontrolle der chemischen Zusammensetzung Noch mehr als bei den binären Ir–Zn-Phasen kommt der Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der ternären Ir–Mg–Zn-Phasen eine entscheidende Bedeutung für die erfolgreiche Untersuchung des Phasenbestands des ternären Systems zu. Die Bestimmung der jeweiligen Stoffmengenanteile der Elemente Ir, Mg und Zn erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX), wodurch außerdem eventuelle Verunreinigungen der Probe durch C und Ta (aus dem Tiegelmaterial) sowie O (aus der Luft) ausgeschlossen bzw. nachgewiesen wurden. Der Vorteil der EDX-Analyse besteht hierbei in der gleichzeitigen unabhängigen Bestimmung der jeweiligen Stoffmengenanteile, die zudem ohne besondere Probenvorbereitung, mit allen hierbei möglichen systematischen Fehlern, möglich ist. Mg lässt sich hierbei sehr gut neben Zn nachweisen (Abb. 260).

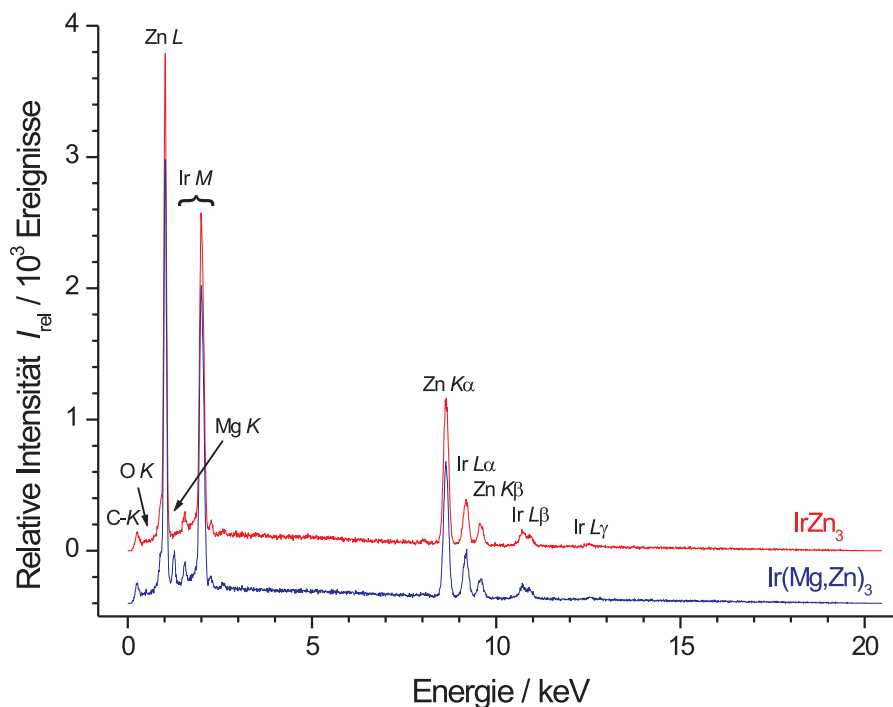


Abb. 260: Energiedispersive Röntgenspektrometrie an binärem $IrZn_3$ und ternärem $Ir(Mg,Zn)_3$. Der Übersicht halber ist die Nulllinie des zweiten Spektrums um 0,4 Einheiten nach unten versetzt. Bei im wesentlichen gleichem Kurvenverlauf tritt im Spektrum der ternären Probe ein zusätzliches Signal auf, das von den bereits in der binären Probe vorhandenen Signalen des Ir und Zn gut unterschieden (keine Signalinterferenzen) und der K-Linie des Mg zugeordnet werden kann. Der Mg-Stoffmengenanteil einer ternären Probe ist daher auch für relativ niedrige Mg-Gehalte röntgenspektrometrisch noch sehr verlässlich zu bestimmen. Die EDX-analytisch bestimmten Zusammensetzungen der zu den abgebildeten Spektren gehörigen Proben sind: $Ir_{24(2)}Zn_{76(2)}$ (sk02) sowie $Ir_{24,8(7)}Mg_{12(2)}Zn_{63(2)}$ (ch09).

23.2.1 Charakterisierung einer aufgeschmolzenen Probe mittels REM und EDX

Rasterelektronenmikroskopische und röntgenspektrometrische Analyse der Probe wh109 Die rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung der Probe zeigt Abb. 261. Der in Abb. 261 dargestellten qualitativen, rasterelektronenmikroskopischen Charakterisierung einzelner Probenbestandteile schließt sich eine quantitative, röntgenspektrometrische Analyse an. Untersucht wurden hierbei die dem Tiegelinnern zugewandte, augenscheinlich oxidierte Oberfläche (Tab. 155;

wh109 C), die vereinzelt oxidierte Auflagefläche (Tab. 155; wh109 A), sowie das Innere des erschmolzenen Regulus (Tab. 155; wh109 B).

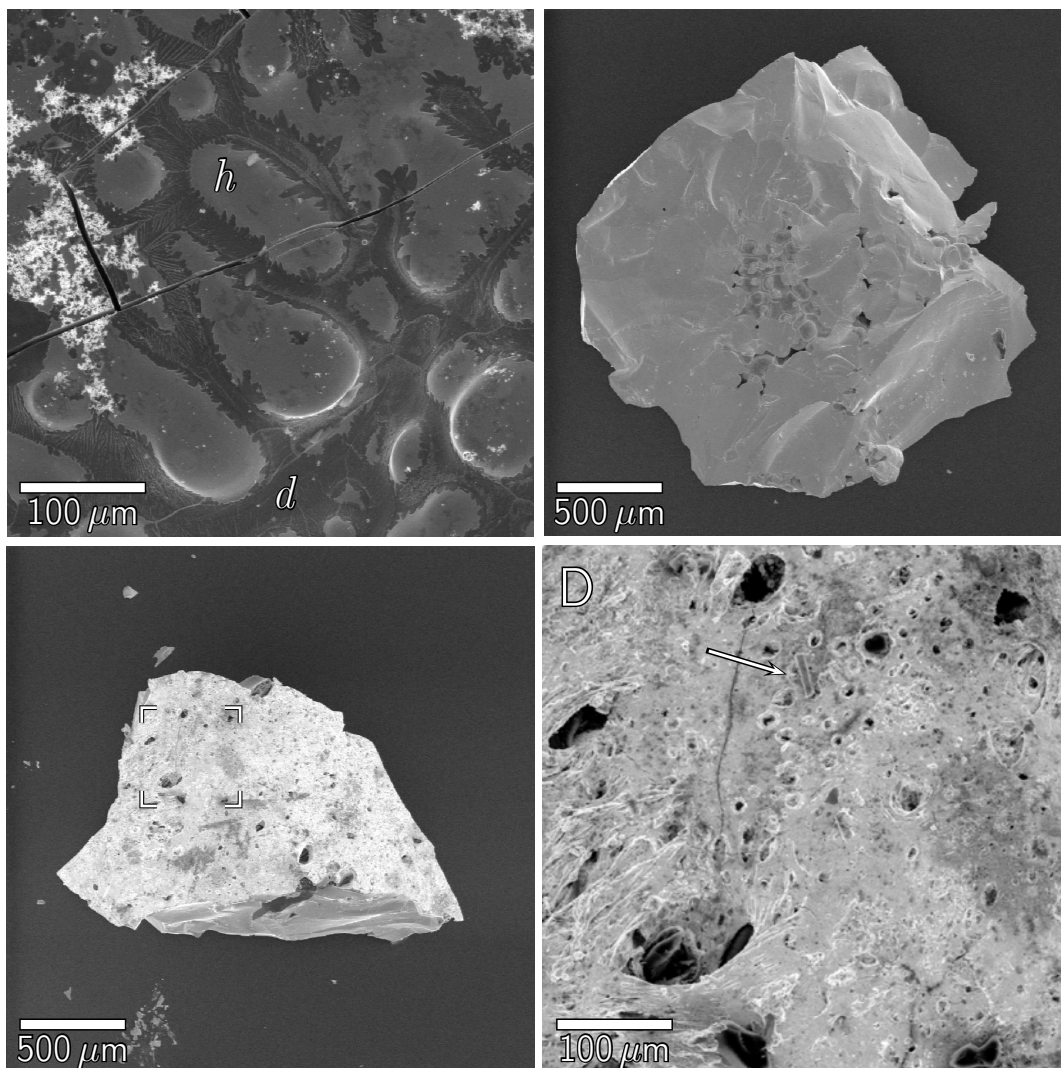


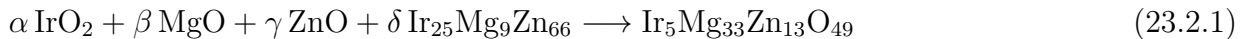
Abb. 261: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen der mittels EDX untersuchten Partikel aus Probe wh109: A) Ansicht des zentralen Bereiches der Auflagefläche des Regulus, der bei lichtmikroskopischer Begutachtung metallisch glänzend erschien. Am linken Bildrand erkennt man kleinere Mengen oxidischer Auflagerungen, die körnig vorliegen und noch keine geschlossene Schicht bilden. Daneben lassen sich elektronenoptisch hellere (*h*) und dunklere (*d*) Bereiche unterscheiden, die sich aber nicht signifikant in ihrer Zusammensetzung unterscheiden; B) Aus dem Inneren des Regulus stammendes Bruchstück. Die Legierung ist zum allergrößten Teil kompakt zusammengeschmolzen, lediglich kleinere Hohlräume sind erkennbar. Die Bruchfläche ist glatt und gebogen (muscheliger Bruch); C) Bruchstück aus dem Randbereich des Regulus. Die Außenfläche ist oxidiert und wirkt isolierend, weshalb sie im Sekundärelektronenbild, bei unveränderten Abbildungsbedingungen zu Partikel B, deutlich heller erscheint. Am unteren Rand des Partikels ist der Übergang zur metallischen Legierung sichtbar; die Dicke der oxidierten Außenschicht ist vergleichsweise gering; D) Die Ausschnittsvergrößerung aus C zeigt die zerklüftete Natur der oxidierten Oberfläche. Ein einzelner, stäbchenartiger Kristall von MgO ist durch einen Pfeil markiert.

Die chemische Zusammensetzung der oxidfreien, intermetallischen Legierung stimmt demnach im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Ir}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{65}$ überein. Für die Zusammensetzung der oberflächlichen Oxidschicht der aufgeschmolzenen Probe wird eine Beteiligung der Oxide MgO und ZnO angenommen. Mit den EDX-analytisch ermittelten Zusammensetzungen an der Oberfläche und im Inneren des präparierten Regulus (Probe

Tab. 155: Mittels EDX an unterschiedlichen Stellen der ternären Probe wh109 bestimmte Stoffmengenanteile χ_M der Elemente M = Ir, Mg, Zn und O (in %).

Nr.	wh109 A			wh109 B			wh109 C			
	χ_{Ir}	χ_{Mg}	χ_{Zn}	χ_{Ir}	χ_{Mg}	χ_{Zn}	χ_{Ir}	χ_{Mg}	χ_{Zn}	χ_{O}
1	26,02	12,52	61,46	27,92	4,71	67,37	5,38	32,72	13,43	48,47
2	28,35	6,80	64,86	24,04	12,36	63,60	5,06	32,36	12,48	50,10
3	24,28	12,05	63,67	24,39	10,83	64,78	4,98	32,59	13,18	49,25
4	28,21	7,55	64,24	25,84	9,95	64,21	4,69	33,35	11,29	50,66
5	24,76	14,29	60,94	25,42	10,77	63,81	4,24	35,37	11,10	49,30
6	24,95	13,89	61,16	27,21	6,07	66,71	2,99	36,48	8,64	51,88
7	25,08	13,72	61,20	24,74	10,89	64,37	4,14	33,90	9,03	52,93
8	26,30	11,57	62,13	23,62	12,06	64,32	3,01	37,04	8,79	51,16
9	24,11	15,35	60,54	25,12	4,38	70,50	8,47	27,18	22,25	42,10
10	25,74	12,56	61,70	25,98	7,63	66,39	6,82	30,93	16,87	45,38
11	26,76	12,47	60,77	26,97	5,29	67,74	6,47	30,05	15,73	47,74
12	24,92	11,82	63,25	24,57	12,73	62,70	7,07	30,35	15,30	47,27
$\chi_{M,\text{min}}$	24,11	6,80	60,54	23,62	4,38	62,70	2,99	27,18	8,64	42,10
$\chi_{M,\text{max}}$	28,35	15,35	64,86	27,92	12,73	70,50	8,47	37,04	22,25	52,93
$\bar{\chi}_M$	25,79	12,05	62,16	25,49	8,97	65,54	5,28	32,69	13,17	48,85
$\sigma(\bar{\chi}_M)$	1,41	2,54	1,47	1,34	3,15	2,23	1,66	2,83	3,96	2,98
Formel (ber.)	Ir ₂₅ Mg ₁₀ Zn ₆₅			Ir ₂₅ Mg ₁₀ Zn ₆₅			–			
Formel (gem.)	Ir ₂₆₍₁₎ Mg ₁₂₍₃₎ Zn ₆₂₍₁₎			Ir ₂₅₍₁₎ Mg ₉₍₃₎ Zn ₆₆₍₂₎			Ir ₅₍₂₎ Mg ₃₃₍₃₎ Zn ₁₃₍₄₎ O ₄₉₍₃₎			

wh109) kann der Anteil der erwartbaren Metalloxide an der Oberflächenzusammensetzung abgeschätzt werden. Hierzu nimmt man



als chemische Gleichung an (vgl. Tab. 155), für welche dann die stöchiometrischen Koeffizienten α , β , γ und δ bestimmt werden müssen. Aus der obigen Gl. (23.2.1) folgt ein lineares Gleichungssystem, das in Matrixform notiert und über die inverse Matrix gelöst wird:

$$\begin{pmatrix} 5 \\ 33 \\ 13 \\ 49 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 25 \\ 0 & 1 & 0 & 9 \\ 0 & 0 & 1 & 66 \\ 2 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3,600 \\ 32,496 \\ 9,304 \\ 0,056 \end{pmatrix}. \quad (23.2.2)$$

Die vorgenommene Rechnung bestätigt die empirischen Beobachtungen bei der Synthese ternärer Ir–Mg–Zn-Phasen: von den gebildeten oxidischen Nebenphasen stellt MgO den weitaus größten Anteil, gefolgt von einem immer noch nennenswerten Anteil ZnO und einem geringen Anteil IrO₂; der Anteil der ternären intermetallischen Phase Ir(Mg,Zn)₃ an der oberflächlichen Schicht des Regulus fällt dagegen vernachlässigbar gering aus. Die Berücksichtigung von IrO₂ ist hierbei zwingend erforderlich, um die experimentell vorgefundenen Stoffmengenanteile der Elemente zu erklären.

Röntgenspektrometrische Kontrolle der chemischen Zusammensetzung weiterer Proben Eine Übersicht ausgewählter Resultate der energiedispersiven Röntgenspektrometrie an weiteren Proben gibt Tab. 156.

Tab. 156: Einwaagen und herstellungsbedingte Massenverluste ausgewählter ternärer Legierungen. Den nominellen Zusammensetzungen sind die Einwaagen der Elemente und der bei der Herstellung eines Preßlings daraus aufgetretene Massenverlust beigefügt sowie die gefundene Zusammensetzungen gegenübergestellt. Es gilt $m_{\text{Soll}} = m_{\text{Ir}} + m_{\text{Mg}} + m_{\text{Zn}}$ (Ansatzgröße aus der Addition der Einzelmassen der Komponenten. Abweichungen zu ganzen Hundert Milligramm ergeben sich aus der Verwendung von Zinkgranalien ($\varnothing < 2 \text{ mm}$) und der daraufhin angepassten Massen der Elemente Iridium und Magnesium), m_{Ist} (Masse der aus den vermengten Elementen hergestellten Tablette. Ausgenommen ist der durch ** gekennzeichnete Wert, welcher die Masse des aufgeschmolzenen Regulus *nach* der Umsetzung angibt. Der zugehörige Massenverlust hat daher keine Auswirkungen auf die Genauigkeit der Zusammensetzung der Probe) und $\Delta m = m_{\text{Ist}} - m_{\text{Soll}}$ (formaler Massenverlust). Die gefundene Zusammensetzung entspricht dem Mittelwert aus 10 (Proben WHKWxx) bzw. 12 Einzelbestimmungen mittels EDX. Die in Klammern angegebene Standardabweichung entspricht der Streuung dieser Einzelmessungen um den Mittelwert.

Nominelle Zusammensetzung	Probe	Einwaagen der Komponenten/mg						Gefundene Zusammensetzung
		m_{Ir}	m_{Mg}	m_{Zn}	m_{Soll}	m_{Ist}	Δm	
Ir ₂₄ Mg ₁₁ Zn ₆₅	ch09	152,7	8,9	140,8	302,4	299,2	-3,2	Ir _{24,8(7)} Mg ₁₂₍₂₎ Zn ₆₃₍₂₎
Ir ₂₄ Mg ₁₁ Zn ₆₅	ch13	301,5	17,5	277,8	596,8	587,6	-9,2	Ir ₂₄₍₂₎ Mg ₁₂₍₅₎ Zn ₆₄₍₃₎
Ir ₂₅ Mg ₁₀ Zn ₆₅	ch03	150,4	7,6	132,6	290,6	284,3	-6,3	Ir ₂₅₍₂₎ Mg ₇₍₂₎ Zn ₆₈₍₂₎
Ir ₂₆ Mg ₉ Zn ₆₅	ch11	159,1	7,0	135,3	301,4	298,3	-3,1	Ir ₂₆₍₂₎ Mg ₇₍₁₎ Zn ₆₈₍₁₎
Ir ₂₅ Mg ₁₀ Zn ₆₅	kw16	156,9	8,0	138,7	303,6	301,7	-1,9	Ir ₂₅₍₁₎ Mg ₉₍₃₎ Zn ₆₆₍₂₎
Ir ₂₅ Mg ₂₀ Zn ₅₅	kw15	170,8	17,3	127,8	315,9	311,4	-4,5	Ir ₂₄₍₂₎ Mg ₁₉₍₃₎ Zn ₅₆₍₃₎
Ir ₂₅ Mg ₃₅ Zn ₄₀	kw04	169,6	30,1	92,4	292,1	290,4	-1,7	Ir ₂₉₍₅₎ Mg ₂₈₍₁₅₎ Zn ₄₃₍₁₅₎
Ir ₂₅ Mg _{37,5} Zn _{37,5}	kw08	179,7	34,1	91,7	305,5	304,2	-1,3	Ir ₂₅₍₃₎ Mg ₃₅₍₄₎ Zn ₄₀₍₂₎
Ir ₂₅ Mg ₆₅ Zn ₁₀	kw01	149,8	49,2	20,4	219,4	217,3	-2,1	Ir ₂₅₍₃₎ Mg ₆₃₍₆₎ Zn ₁₂₍₆₎
Ir ₂₅ Mg ₁₀ Zn ₆₅	WH109	569,7	28,9	503,8	1102,4	1075,9**	-26,5	Ir ₂₅₍₁₎ Mg ₉₍₃₎ Zn ₆₆₍₂₎

Daraus wird ersichtlich, daß die röntgenspektrometrisch bestimmte chemische Zusammensetzung gesinterter Präparate in den meisten Fällen sehr gut mit dem nominellen stöchiometrischen Elementverhältnis übereinstimmt. Dies gilt auch im Fall der aufgeschmolzenen Probe wh109, bei der es präparationsbedingt zu einem größeren Massenverlust kam. Eine Ausnahme bildet die Probe kw04, die jedoch insofern einen Sonderfall darstellt, daß es sich nicht mehr um eine homogene Probe des Ir(Mg,Zn)₃ handelt (auch die Proben kw08 und kw01 enthalten kein Ir(Mg,Zn)₃ mehr, repräsentieren aber trotzdem gut die nominelle Zusammensetzung).

23.2.2 Phasenanalytische Studien des pseudo-binären Schnittes IrZn₃–IrMg₃

Ausgangspunkt für die Synthese des Ir(Mg,Zn)₃ war die binäre Stammverbindung IrZn₃, und der Wunsch, die bei dieser Phase vorgefundene strukturelle Komplexität besser zu verstehen. Mg erschien aus den bereits erwähnten Gründen als Element der Wahl, um Substitutionsexperimente innerhalb der Zn-Teilstruktur der Phase vornehmen zu können.¹⁴⁴ Mg ist darüberhinaus reizvoll, weil eine binäre Phase der Zusammensetzung IrMg₃ existiert, so daß beide Endglieder eines pseudo-binären Schnittes IrZn₃–IrMg₃ durch das ternäre Ir–Mg–Zn-Phasendiagramm bereits bekannt und strukturell charakterisiert sind. IrMg₃ kristallisiert hierbei in zwei verschiedenen Modifikationen,^[828] die sich geringfügig in ihrer chemischen Zusammensetzung und der

¹⁴⁴Im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften des IrZn₃ und Ir(Mg,Zn)₃ erscheinen auch Substitutionsexperimente innerhalb der Ir-Teilstruktur der Phase reizvoll, z. B. durch isovalentes, ferromagnetisches Co.

Länge ihres hexagonalen c -Gitterparameters, nicht aber im eingenommenen Strukturtyp, dem des Cu_3P ,^[683] unterscheiden.¹⁴⁵ Die kristallographischen Daten beider Modifikationen sind in Tab. 157 aufgelistet.

Tab. 157: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse an „IrMg₃“-Kristallen.^[828]

	„IrMg ₃ “	
	IrMg ₃	IrMg _{2,8}
Strukturtyp	Cu ₃ P	
Raumgruppentyp (Nr.)	$P6_3cm$ (185)	
a/pm	792,7(1)	792,7(1)
c/pm	819,0(5)	856,0(4)
c/a	1,033	1,080
$V/10^6 \text{ pm}^3$	445,5(4)	465,9(3)
Z	6	6

Eine ausführliche Beschreibung der Kristallstruktur des IrMg₃ erfolgt in [828], sowie in [836] für das isotyp kristallisierende PtMg₃ und in [683] für den zugrundeliegenden Cu₃P-Typ. Der Cu₃P-Typ kann als Überstrukturvariante der ω -Phase mit $(\sqrt{3}a_\omega \times \sqrt{3}a_\omega \times 3c)$ -fach vergrößerter Elementarzelle betrachtet werden. Die hexagonale Elementarzelle umfasst 24 Atome (*Pearson* Symbol $hP24$) und drei formale Defektstellen (drei Atome pro Basiszelle \times dreifache Zellvergrößerung in der **ab**-Ebene \times dreifache Zellvergrößerung in der **c**-Richtung – drei Leerstellen = 24 Atome). Die Formel einer asymmetrischen Einheit in der Notation der AlB₂-artigen Defektstrukturen lautet dann $(\text{Cu}_3)(\text{P}_2\text{Cu}_3\Box)$. Die tatsächliche Kristallstruktur folgt dieser Schreibweise nur eingeschränkt, insoweit sich die Struktur *nicht* in einfacher Weise in Netze senkrecht zur hexagonalen **c**-Achse zerlegen lässt. Die Struktur des Cu₃P gleicht damit eher der des Au₇In₃, als der des IrZn₃ oder Co₂Zn₁₅. Dennoch ist der erwähnte strukturelle Bezug des Cu₃P-Typs zur ω -Phase von Bedeutung, da sich folglich sowohl das IrMg₃ wie das IrZn₃ als formale Defektstrukturen der ω -Phase auffassen lassen, und damit möglicherweise nur zwei Beispiele unter Vielen darstellen. Insbesondere ist zu erwähnen, daß in beiden Fällen die Transformation in die Überstruktur die Orientierung der **c**-Achsen der Ausgangs- und der transformierten Struktur invariant lassen (bei außerdem gleichem Skalierungsfaktor in dieser Richtung), und sich nur im Index des zellvergrößernden Schrittes innerhalb der **ab**-Ebene unterscheiden.

Die phasenanalytische Untersuchung des pseudo-binären Schnittes IrZn₃–IrMg₃ erfolgt zunächst im Bereich niedriger Mg-Gehalte, in dem Ir(Mg,Zn)₃ homöotyp zur binären Phase IrZn₃ kristallisiert. Die Ergebnisse der EDX-Analyse mehrerer Proben zeigen eine gute Übereinstimmung der nominellen und experimentell vorgefundenen Zusammensetzungen, sowie eine hinreichend gute Reproduzierbarkeit der Proben (Tab. 158).

¹⁴⁵Seltsam genug! Eine Neubestimmung der berichteten phasenanalytischen und kristallographischen Ergebnisse lag außerhalb des Rahmens der vorliegenden Doktorarbeit, jedoch konnten Pulverdiffraktogramme auf der Mg-reichen Seite des pseudo-binären Schnittes erfolgreich mit den publizierten^[828] und in Tab. 157 aufgeführten Strukturdaten des IrMg₃ angepasst werden. Trotzdem bleibt es rätselhaft, wieso diejenige der beiden Modifikationen mit der größeren Atomanzahl in der Elementarzelle auch die mit dem kleineren Elementarzellvolumen sein soll (vgl. Tab. 157)!

Tab. 158: EDX-Analysen des Ir(Mg,Zn)₃ für ternäre Proben mit Mg-Stoffmengenanteilen $\chi_{\text{Mg}} \leq 12\%$.

Nr.	ch09			ch13			ch03			ch11		
	χ_{Ir}	χ_{Mg}	χ_{Zn}	χ_{Ir}	χ_{Mg}	χ_{Zn}	χ_{Ir}	χ_{Mg}	χ_{Zn}	χ_{Ir}	χ_{Mg}	χ_{Zn}
1	25,02	13,25	61,72	24,97	10,62	64,42	27,18	6,45	66,37	27,89	5,12	66,99
2	25,09	12,79	62,12	24,61	8,11	67,28	21,56	7,50	70,93	25,03	6,62	68,35
3	24,57	7,49	67,94	25,84	6,23	67,93	25,45	8,00	66,55	25,55	5,55	68,90
4	25,63	9,41	64,97	21,50	15,06	63,44	24,40	6,67	68,93	25,85	6,85	67,30
5	24,12	12,56	63,32	23,79	11,71	64,51	26,67	6,48	66,86	25,70	6,45	67,85
6	24,04	12,78	63,18	26,26	5,61	68,13	23,87	8,81	67,32	26,69	5,25	68,05
7	25,62	10,24	64,14	26,66	7,58	65,76	23,96	5,11	70,93	26,87	4,46	68,67
8	25,03	11,33	63,64	22,45	14,12	63,43	25,01	4,74	70,25	24,98	6,33	68,69
9	23,66	14,07	62,27	22,44	14,55	63,01	25,80	6,43	67,77	22,83	8,90	68,28
10	24,27	14,15	61,58	21,77	14,47	63,76	23,80	7,17	69,03	26,83	5,90	67,27
11	24,71	11,66	63,63	22,84	18,14	59,02	24,15	10,10	65,75	23,12	8,17	68,71
12	25,73	12,08	62,19	20,33	20,86	58,80	24,04	11,88	64,08	26,75	8,90	64,36
$\chi_{\text{M},\text{min}}$	23,66	7,49	61,58	20,33	5,61	58,80	21,56	4,74	64,08	22,83	4,46	64,36
$\chi_{\text{M},\text{max}}$	25,73	14,15	67,94	26,66	20,86	68,13	27,18	11,88	70,93	27,89	8,90	68,90
$\bar{\chi}_{\text{M}}$	24,79	11,82	63,39	23,62	12,26	64,12	24,66	7,45	67,90	25,67	6,54	67,79
$\sigma(\bar{\chi}_{\text{M}})$	0,68	1,96	1,77	2,05	4,79	3,02	1,50	2,03	2,15	1,52	1,46	1,25
Formel (ber.)	Ir ₂₄ Mg ₁₁ Zn ₆₅			Ir ₂₄ Mg ₁₁ Zn ₆₅			Ir ₂₅ Mg ₁₀ Zn ₆₅			Ir ₂₆ Mg ₉ Zn ₆₅		
Formel (gem.)	Ir _{24,8(7)} Mg ₁₂₍₂₎ Zn ₆₃₍₂₎			Ir ₂₄₍₂₎ Mg ₁₂₍₅₎ Zn ₆₄₍₃₎			Ir ₂₅₍₂₎ Mg ₇₍₂₎ Zn ₆₈₍₂₎			Ir ₂₆₍₂₎ Mg ₇₍₁₎ Zn ₆₈₍₁₎		

Nachdem man sich auf diese Weise über die eigene Beherrschung der präparativen Randbedingungen versichert hat, wurden mehrere ternäre Proben synthetisiert, die sich über die gesamte Länge des pseudo-binären Schnittes erstrecken. Eine Zusammenfassung der phasenanalytischen Ergebnisse gibt Tab. 159.

Tab. 159: Ternäre Präparate auf der pseudo-binären Schnittlinie IrZn₃–Ir(Mg,Zn)₃–IrMg₃. Die Ergebnisse der Phasenanalyse beruhen auf pulverdiffraktometrischen Daten. X bezeichnet (mindestens) eine Nebenphase unbekannter Struktur, die sich (im Falle der Einphasigkeit) durch ein sehr reflexreiches Pulverdiffraktogramm auszeichnet.

Probe	Verhältnisformel	AB ₃ -Formel	Formel einer Baueinheit	Phasenanalyse
kw16	Ir ₂₅ Mg ₁₀ Zn ₆₅	Ir(Mg _{0,13} Zn _{0,86}) ₃	(Ir ₅ Zn ₂)(Mg ₂ Zn ₁₁ □)	Ir(Mg,Zn) ₃
kw15	Ir ₂₅ Mg ₂₀ Zn ₅₅	Ir(Mg _{0,26} Zn _{0,73}) ₃	(Ir ₅ Zn ₂)(Mg ₄ Zn ₉ □)	Ir(Mg,Zn) ₃
kw04	Ir ₂₅ Mg ₃₅ Zn ₄₀	Ir(Mg _{0,46} Zn _{0,53}) ₃	(Ir ₅ Zn ₂)(Mg ₇ Zn ₆ □)	Ir(Mg,Zn) ₃ + X
kw08	Ir ₂₅ Mg _{37,5} Zn _{37,5}	Ir(Mg _{0,5} Zn _{0,5}) ₃	(Ir ₅ Zn ₂)(Mg _{7,5} Zn _{5,5} □)	X
kw01	Ir ₂₅ Mg ₆₅ Zn ₁₀	Ir(Mg _{0,86} Zn _{0,13}) ₃	(Ir ₅ Zn ₂)(Mg ₁₃ □)	IrMg ₃ + X

Die aufgeführten Ergebnisse erlauben eine Abschätzung des maximalen Substitutionsgrades für Mg, bei dem der Strukturtyp der binären Stammphase IrZn₃ noch erhalten bleibt: demnach erfolgt ein Wechsel der Kristallstruktur zwischen einem Mg-Stoffmengenanteil von $\chi_{\text{Mg}} = 20\%$ und $\chi_{\text{Mg}} = 35\%$, entsprechend einem Ersatz von mehr als vier aber weniger als sieben Atomen Zn gegen Mg. Der graphentheoretisch ermittelte maximale Substitutionsgrad auf der Grundlage maximaler Selbstvermeidung der Mg-Atome innerhalb der primären Netze erlaubt einen Austausch von höchstens sechs Zn Atomen gegen Mg (vgl. Abb. 199 in Abschnitt 19).

23.3 Zur Kristallstruktur des Ir(Mg,Zn)₃

23.3.1 Kristallographische Daten des Ir(Mg,Zn)₃

Aus dem schließlich erfolgreichen Ausschmelzversuch wh109 wurden nach Aufbrechen und grober Zerkleinerung des erhaltenen Regulus einige Legierungspartikel geeigneter Größe für Testmessungen am IPDS selektiert. In allen untersuchten Fällen (drei Kristalle) zeigte sich ein charakteristisches Zwillingsmuster, das bereits im Falle des IrZn₂ beobachtet wurde und von der Überlagerung zweier enantiomorpher Untergitter vom Index 7 herrührt, d. h. auf die racemische Verzwilligung einer Phase mit ($\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c$)-Metrik hinweist. Die Strukturverfeinerung gestaltete sich trotz der den Testmessungen entnommenen Information, welche die Kenntnis des Zwillingsgesetzes miteinschließt, als schwierig und ließ sich bis zum heutigen Tage nicht zufriedenstellend abschließen (die Verzwilligung erschwert hier vor allem die korrekte Datenmittelung und Absorptionskorrektur). An zwei Kristallen, von denen jeweils ein voller, verzwilligter Datensatz aufgenommen wurde, wurden exakte Gitterparameter bestimmt (Tab. 160).

Tab. 160: Am Vierkreisdiffraktometer bestimmte Gitterparameter des Ir(Mg,Zn)₃ (CAD4, 25 ausgesuchte Reflexe, vierfache Reflexzentrierung $\pm\theta, \pm\chi$).

Kristall	$2\theta_{\min}/^\circ$	$2\theta_{\max}/^\circ$	a/pm	c/pm	$V/10^6 \text{ pm}^3$
wh109m	9,787	33,881	1123,0(2)	800,6(1)	874,4(3)
wh109mm	19,248	43,771	1123,1(3)	799,4(3)	873,2(5)

Die in Tab. 160 korrespondieren gut mit den aus *Rietveld*-Verfeinerungen bestimmten Werten (Tab. 161).

Tab. 161: Aus *Rietveld*-Verfeinerungen bestimmte Gitterparameter des Ir(Mg,Zn)₃.

Probe	a/pm	c/pm	c/a	$R_{\text{P}}/\%$	$R_{\text{B}}/\%$
ch11	1123,67(1)	801,66(1)	0,713	8,59	4,04
wh109	1123,52(2)	800,57(2)	0,713	12,25	7,72
ch03	1126,91(2)	798,84(1)	0,709	8,36	3,27
kw16	1126,14(9)	797,44(7)	0,708	8,98	7,11
ch09	1128,88(3)	797,68(2)	0,707	11,77	7,79
ch13	1130,21(3)	797,01(3)	0,705	14,89	9,14
kw15	1138,57(6)	800,33(5)	0,703	19,67	13,95

Ir(Mg,Zn)₃ zeigt hierbei eine ähnliche Metrik, wie sie bereits bei den binären Phasen IrZn₃ und IrZn₂ beobachtet wurde. Die Zunahme beider hexagonaler Gitterparameter erklärt sich hierbei einfach aus dem entsprechend größeren Platzbedarf der Mg-Atome, für jedes ausgetauschte Atom Zn \rightarrow Mg ist in erster Näherung ein gesteigerter Volumenbedarf von $\Delta V_{\text{Zn} \rightarrow \text{Mg}} = \left(\frac{r_{\text{Mg}}}{r_{\text{Zn}}}\right)^3 \approx 1,718$ zu erwarten (Berechnung auf Grundlage der jeweiligen Atomvolumina). Der direkte Vergleich der metrischen Daten der binären und ternären Phase ergibt:

sk02	ch11
$a = 1118,55(5) \text{ pm}$	$a = 1123,67(1) \text{ pm}$
$c = 796,14(5) \text{ pm}$	$c = 801,66(1) \text{ pm}$
$V = 862,643 \times 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 876,594 \times 10^6 \text{ pm}^3$
$\langle V_{\text{atom}} \rangle = 14,4 \text{ pm}^3$	$\langle V_{\text{atom}} \rangle = 14,6 \text{ pm}^3$

Legt man eine Anzahl von zwei ersetzten Mg-Atomen pro asymmetrischer Einheit zugrunde (d. h. sechs Mg-Atome pro Elementarzelle aus 60 Atomen = 10% Anteil an der Kristallstruktur), dann bestimmt sich das mittlere Volumen eines Mg-Atoms $\langle V_{\text{Mg}} \rangle$ gemäß dem Ansatz

$$\frac{9}{10} 14,4 + \frac{1}{10} \langle V_{\text{Mg}} \rangle = 14,6 \quad (23.3.1)$$

zu etwa $\langle V_{\text{Mg}} \rangle = 16,4 \text{ pm}^3$, d. h. nur um den Faktor 1,138 größer, als das mittlere Atomvolumen in der binären Phase. Die stärkere Kontraktion der Atomvolumina, als nach rein geometrischen Berechnungen zu erwarten, kann als Indiz für eine stärkere Wechselwirkung der Atome innerhalb der ternären Phase gelten, wenn auch auf Grundlage einer sehr groben Abschätzung. Eine genauere Analyse erforderte die Bestimmung der mittleren Atomvolumina der Atome in ihren Elementstrukturen und in allen zugänglichen binären Phasen, um daraus durch Ausgleichsmethoden einen transferierbaren, sich additiv verhaltenden Satz von atomaren Volumeninkrementen zu ermitteln.

Als interessant erscheint schließlich noch der Vergleich der metrischen Daten des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ mit denen der binären Phasen mit $(\sqrt{7} a_\omega \times \sqrt{7} a_\omega \times 3 c_\omega)$ -Metrik, d. h. IrZn_3 und IrZn_2 (Tab. 162). Die drei homöotyp kristallisierenden Phasen können demnach sicher anhand ihrer Gitterparameter voneinander unterschieden werden.

Tab. 162: Extremale Gitterparameter der Phasen IrZn_3 , IrZn_2 und $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (hexagonale Überstrukturvarianten der ω -Phase mit $(\sqrt{7} a_\omega \times \sqrt{7} a_\omega \times 3 c_\omega)$ -Metrik). Aufgelistet sind jeweils die Gitterparameter und die hexagonalen Achsenverhältnisse für die Basis- (Index ω) und Überstrukturelementarzelle (ohne Index). Verfeinerte Gitterparameter sind jeweils mit, daraus berechnete Gitterparameter ohne Standardabweichung angegeben.

Phase	Probe	a/pm	c/pm	c/a	a_ω/pm	c_ω/pm	$(c/a)_\omega$
IrZn_3	wh94 (Zn-reich)	1118,64(3)	795,62(3)	0,711	422,81	265,21	0,627
	wh104 (Ir-reich)	1113,56(4)	801,60(4)	0,720	420,89	267,20	0,635
IrZn_2	sfdta (Zn-reich)	1108,68	806,70	0,728	419,04(1)	268,90(2)	0,642
	swe07 (Ir-reich)	1102,72	811,95	0,736	416,79(2)	270,65(2)	0,649
$\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$	ch11 ($\chi_{\text{Mg}} < 10\%$)	1123,67(1)	801,66(1)	0,713	424,71	267,22	0,629
	ch13 ($\chi_{\text{Mg}} > 10\%$)	1130,21(3)	797,01(3)	0,705	427,18	265,67	0,622

Der partielle Ersatz von Zn durch Mg in der Kristallstruktur des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ führt nicht nur zu der erwartbaren Anpassung der metrischen Verhältnisse, sondern besitzt, *Rietveld*-Verfeinerungen an Pulverdaten der ternären Phase zufolge, erheblichen Einfluß auf die bei der binären Phase IrZn_3 beobachteten inkommensurablen Modulation, bis hin zum völligen Verschwinden derselben für ternäre Phasen der Zusammensetzung $\text{Ir}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{65}$ (Abb. 262).

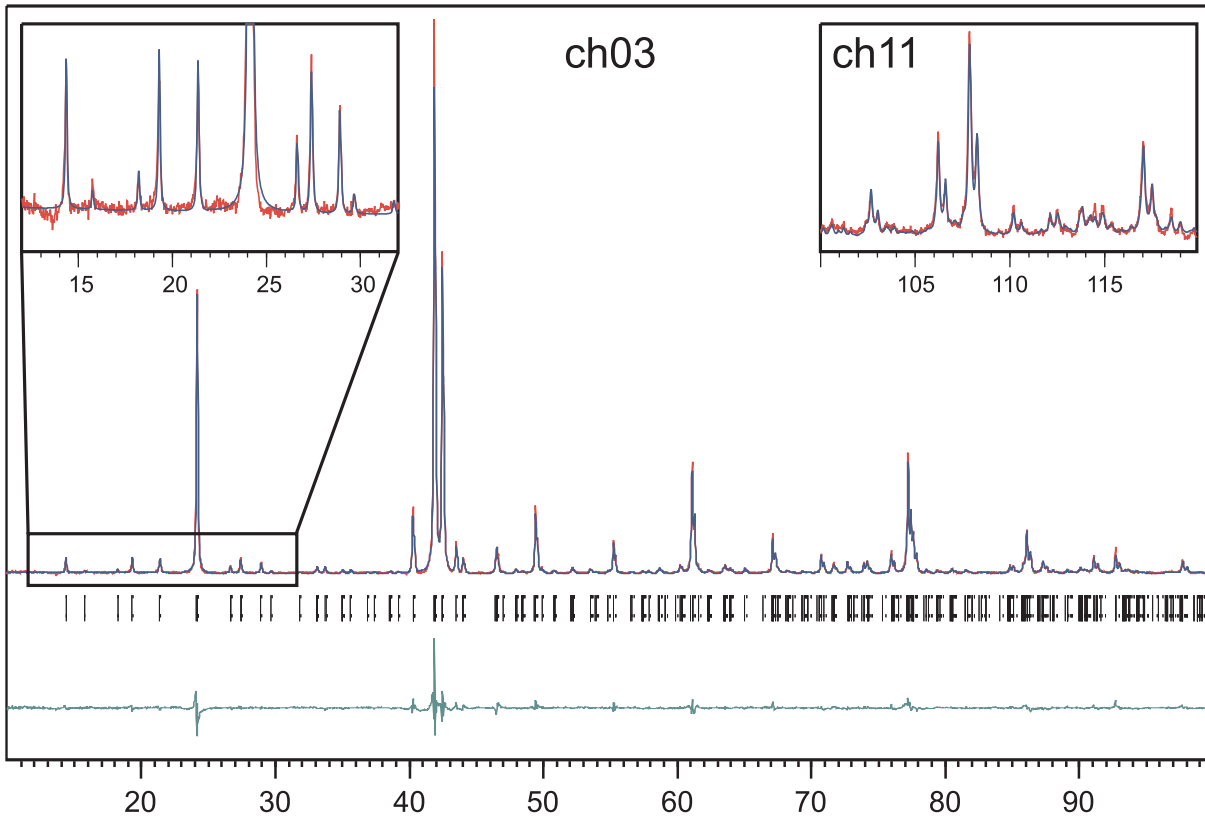


Abb. 262: *Rietveld*-Verfeinerung des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$. Abgebildet sind die Röntgenpulverdiffraktogramme bzw. Ausschnitte daraus von Legierungen der Zusammensetzung $\text{Ir}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{65}$ (Proben ch03 und ch11). Aufgetragen ist jeweils die relative Intensität I_{rel} gegen den Beugungswinkel 2θ im Winkelbereich von $10 < 2\theta/^\circ < 100$. Abgebildet sind die beobachteten (rot) und berechneten Beugungsintensitäten, die Differenzkurve (grün), sowie die *Bragg*-Orte (senkrechte Striche). Die beigegefügte Ausschnitte zeigen den Kleinwinkelbereich ($12 < 2\theta/^\circ < 32$, ch03) und den (im Hauptdiffraktogramm nicht erfassten) Hochwinkelbereich ($100 < 2\theta/^\circ < 120$, ch11). Man beachte die nahezu perfekte Profilanpassung an die Pulverdaten des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$, insbesondere im Hinblick auf die ausgeprägten Reflexlagenverschiebungen der binären Stammphase IrZn_3 .

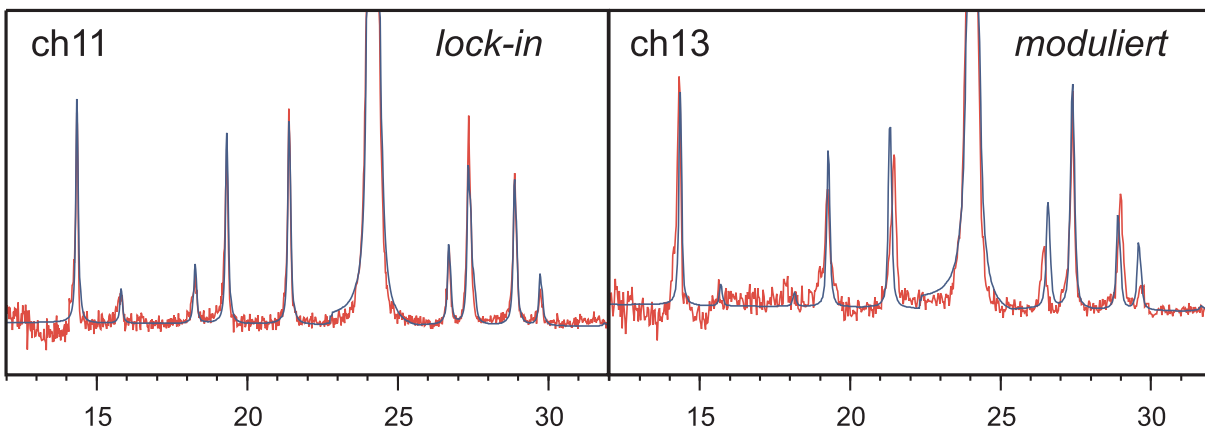


Abb. 263: Abhängigkeit der Modulation in Abhängigkeit des Mg-Stoffmengenanteils. Aufgetragen sind jeweils die beobachteten (rot) und berechneten (blau) relativen Intensitäten I_{rel} gegen den Beugungswinkel 2θ im Intervall $12 < 2\theta/^\circ < 32$. Ternäre Phasen mit einem Mg-Stoffmengenanteil von $\chi_{\text{Mg}} \leq 10\%$ (ch11; auch ch03, kw16) zeigen eine Übereinstimmung der berechneten und beobachteten *Bragg*-Lagen aller Reflexe (kommensurable *lock-in* Phase), während ternäre Phasen mit höheren Mg-Stoffmengenanteilen (ch13; auch ch09, kw15) eine deutliche, in Richtung und Stärke unterschiedliche Reflexlagenverschiebung zeigen (inkommensurabel modulierte Phase).

Dies wird vor allem am für IrZn_3 ausführlich beschriebenen Phänomen der Reflexlagenverschiebung deutlich (vgl. Abb. 236 in Abschnitt 19). Abb. 263 illustriert die Abhängigkeit der Inkommensurabilität vom jeweiligen Mg-Gehalt der ternären Probe.

Eine Verringerung der Reflexlagenverschiebungen bis hin zum vollständigen Verschwinden der Modulation kann an den ternären Substitutionsphasen des IrZn_3 beobachtet werden, bei denen, auf eine Formeleinheit bezogen, zwei Atome Zink gegen Magnesium ersetzt werden, gemäß den äquivalenten Schreibweisen:



Proben des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ mit unterschiedlichen Ir- und Mg- Stoffmengenanteilen zeigen bislang kein einheitliches Bild hinsichtlich der Abhängigkeit der inkommensurablen Modulation von der Zusammensetzung der ternären Phase. Insbesondere läßt sich die bei der binären Stammphase IrZn_3 beobachtete Abhängigkeit der inkommensurablen Modulation vom Ir-Stoffmengenanteil nicht in entsprechend angepasster Weise auf die ternäre Phase übertragen. Es erscheint jedoch noch zu früh, an dieser Stelle eine abschließende Beurteilung vorzunehmen. Eine belastbare Analyse der Variation der inkommensurablen Modulation mit der Zusammensetzung erfordert vielmehr eine erheblich größere Anzahl an unterschiedlich zusammengesetzten Proben, eine genauere Kontrolle der Zusammensetzung, sowie die präzise quantitative Bestimmung der Lagenverschiebungen ausgewählter Satellitenreflexe.

Tabellen mit den technischen und kristallographischen Daten der *Rietveld*-Verfeinerungen an Proben der lock-in Phase sind in Tab. 163, 164 und 165 aufgelistet. Die Kristallstruktur des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$, wie sie sich ausgehend vom Strukturmodell des IrZn_3 aus der *Rietveld*-Verfeinerung ergibt, zeigt Abb. 264.

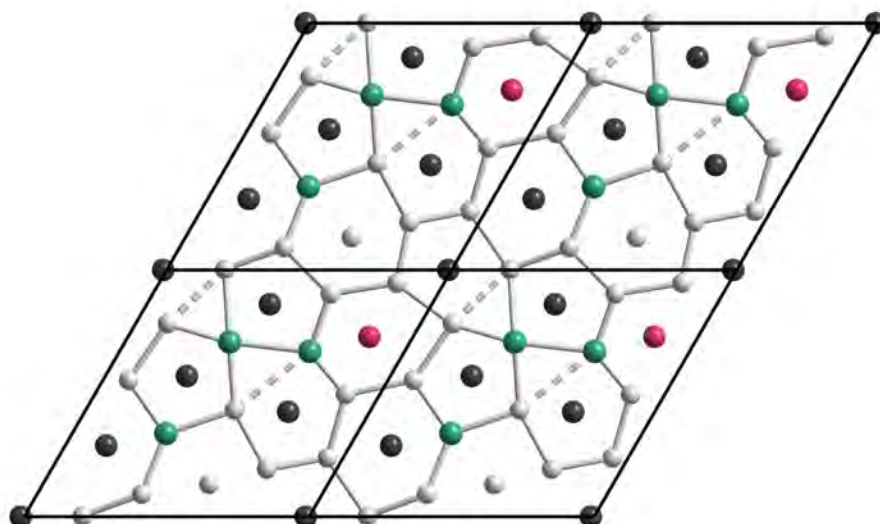


Abb. 264: Projektion der Kristallstruktur des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ in die hexagonale ab -Ebene. Die dargestellte Struktur ist das Ergebnis einer *Rietveld*-Verfeinerung, bei der die an Einkristalldaten bestimmte Struktur des IrZn_3 als Startmodell verwendet wurde. Neben den Gitter-, Profilmfunktion- und Reflexformparametern wurden alle Atomkoordinaten, sowie – für gleichartige Atome gekoppelt – isotrope Auslenkungsparameter verfeinert. Dunkelgraue/hellgraue/grüne/rote Atome bezeichnen Ir/Zn/(Mg,Zn)/(Ir,Zn)-Lagen.

23.3.2 Transmissionselektronenmikroskopische Studien zur Realstruktur des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$

Einleitung Wie im Falle des IrZn_3 , IrZn_2 und IrZn erweisen sich auch bei der Untersuchung der ternären Phase $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ transmissionselektronenmikroskopische Methoden (HRTEM, SA-ED) von überragender Bedeutung für die Strukturaufklärung dieser strukturell komplexen intermetallischen Phase. Insbesondere erschien es reizvoll Unterschiede in der Realstruktur zweier $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ Proben zu untersuchen, die sich im wesentlichen nur durch ihren Mg-Gehalt voneinander unterscheiden bzw. daraus resultierend (vgl. Abb. 263) in ihrem Zustand bezüglich der inkommensurablen Modulation (ch11 = kommensurable *lock-in* Phase vs. ch13 = inkommensurabel modulierte Phase).

Tab. 163: Kristallographische und technische Details der *Rietveld*-Verfeinerung des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$.

<i>Messbedingungen</i>		
Probe		ch03
Diffraktometer; Generator Einstellungen	X'Pert MPD; 40 kV, 40 mA	
Divergenzblende/ $^\circ$		1,000
Empfangsblende/mm		0,100
Messbereich, Schrittweite (2θ)/ $^\circ$		10–100, 0,030
Messzeit pro Schritt/s		20
Messweise		kontinuierlich
Strahlung; Sekundärmonochromator		Cu-K α ; Graphit
<i>Globale Parameter</i>		
Anzahl Variable		71
Nullpunktverschiebung		0,0416(7)
Typ der Profelfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung		nach Korrektur verfeinert als Polynomfunktion sechsten Grades
<i>Strukturdaten</i>		
Raumgruppe (Nr.)		$P 3_2$ (145)
a /pm		1126,91(2)
c /pm		798,84(1)
$V/10^6$ pm 3		878,545
Formeleinheit; Anzahl der Formeleinheiten Z		$\text{Ir}_5(\text{Mg},\text{Zn})_{15}$; 3
Molmasse/g mol $^{-1}$		5866,71
Röntgenographische Dichte ρ_X /g cm $^{-3}$		11,09
<i>Profilparameter</i>		
Untergrundparameter Nr. 1		221,4(3)
Untergrundparameter Nr. 2		–3,0(4)
Untergrundparameter Nr. 3		0,045(8)
Untergrundparameter Nr. 4		–0,00022(5)
Signalbreitenkoeffizient U		0,012(3)
Signalbreitenkoeffizient V		0,002(3)
Signalbreitenkoeffizient W		0,0077(9)
Signalformparameter Nr. 1		1,00(4)
Signalformparameter Nr. 2		–0,0015(8)
Asymmetrieparameter		0,10(2)
Richtung der bevorzugten Orientierung hkl		0 0 1
Parameter der bevorzugten Orientierung		0,968(4)
<i>Residualwerte</i>		
R_e /%		4,909
R_p /%		8,363
R_{wp} /%		11,235
R_B /%		3,270
GOF		5,238
d -Statistik		1,349

Tab. 164: Kristallographische und technische Details der *Rietveld*-Verfeinerung des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$.

<i>Messbedingungen</i>		
Probe		ch11
Diffraktometer; Generator Einstellungen	X'Pert MPD; 40 kV, 40 mA	
Divergenzblende/ $^\circ$		1,000
Empfangsblende/mm		0,100
Messbereich, Schrittweite (2θ)/ $^\circ$		10–120, 0,020
Messzeit pro Schritt/s		40
Messweise		kontinuierlich
Strahlung; Sekundärmonochromator	Cu-K α ; Graphit	
<i>Globale Parameter</i>		
Anzahl Variable		72
Nullpunktverschiebung		0,0242(5)
Typ der Profildfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung	nach Korrektur verfeinert als Polynomfunktion sechsten Grades	
<i>Strukturdaten</i>		
Raumgruppe (Nr.)		$P\bar{3}_2$ (145)
a /pm		1123,67(1)
c /pm		801,66(1)
$V/10^6$ pm 3		876,589
Formeleinheit; Anzahl der Formeleinheiten Z		$\text{Ir}_5(\text{Mg},\text{Zn})_{15}; 3$
Molmasse/g mol $^{-1}$		5882,48
Röntgenographische Dichte ρ_X /g cm $^{-3}$		11,14
<i>Profilparameter</i>		
Untergrundparameter Nr. 1		291,6(3)
Untergrundparameter Nr. 2		−0,5(3)
Untergrundparameter Nr. 3		−0,018(6)
Untergrundparameter Nr. 4		0,00017(3)
Signalbreitenkoeffizient U		0
Signalbreitenkoeffizient V		0,0184(6)
Signalbreitenkoeffizient W		0,0042(3)
Signalformparameter Nr. 1		1,00(1)
Asymmetrieparameter		0,11(1)
<i>Residualwerte</i>		
R_e /%		3,939
R_p /%		8,591
R_{wp} /%		10,979
R_B /%		4,035
GOF		7,771
d -Statistik		0,674

Tab. 165: Kristallographische und technische Details der *Rietveld*-Verfeinerung des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$.

<i>Messbedingungen</i>		
Probe		wh109
Diffraktometer; Generator Einstellungen	X'Pert MPD; 40 kV, 40 mA	
Divergenzblende/ $^\circ$		1,000
Empfangsblende/mm		0,100
Messbereich, Schrittweite (2θ)/ $^\circ$		10–120, 0,020
Messzeit pro Schritt/s		40
Messweise		kontinuierlich
Strahlung; Sekundärmonochromator		Cu-K α ; Graphit
<i>Globale Parameter</i>		
Anzahl Variable		90
Nullpunktverschiebung		0,0436(8)
Typ der Profelfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung	nach Korrektur verfeinert als Polynomfunktion sechsten Grades	
<i>Strukturdaten</i>		
Raumgruppe (Nr.)		$P 3_2$ (145)
a /pm		1123,52(2)
c /pm		800,57(2)
$V/10^6$ pm 3		875,163
Formeleinheit; Anzahl der Formeleinheiten Z		$\text{Ir}_5(\text{Mg},\text{Zn})_{15}$; 3
Molmasse/g mol $^{-1}$		5693,11
Röntgenographische Dichte ρ_X /g cm $^{-3}$		10,80
<i>Profilparameter</i>		
Untergrundparameter Nr. 1		344,2(8)
Untergrundparameter Nr. 2		–2,5(6)
Untergrundparameter Nr. 3		0,00(1)
Untergrundparameter Nr. 4		0,00009(6)
Signalbreitenkoeffizient U		0
Signalbreitenkoeffizient V		0,044(1)
Signalbreitenkoeffizient W		0,0003(5)
Signalformparameter Nr. 1		1
Asymmetrieparameter		–0,03(1)
<i>Residualwerte</i>		
R_e /%		3,630
R_p /%		12,251
R_{wp} /%		15,495
R_B /%		7,720
GOF		18,218
d -Statistik		0,338

Transmissionselektronenmikroskopie an ausgeordnetem $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (ch11) Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen der kommensurablen *lock-in* Phase zeigen eine vollkommene Ausordnung, ohne Anzeichen der im Falle einer inkommensurablen Modulation zu erwartenden Reflexaufspaltung (Abb. 265).

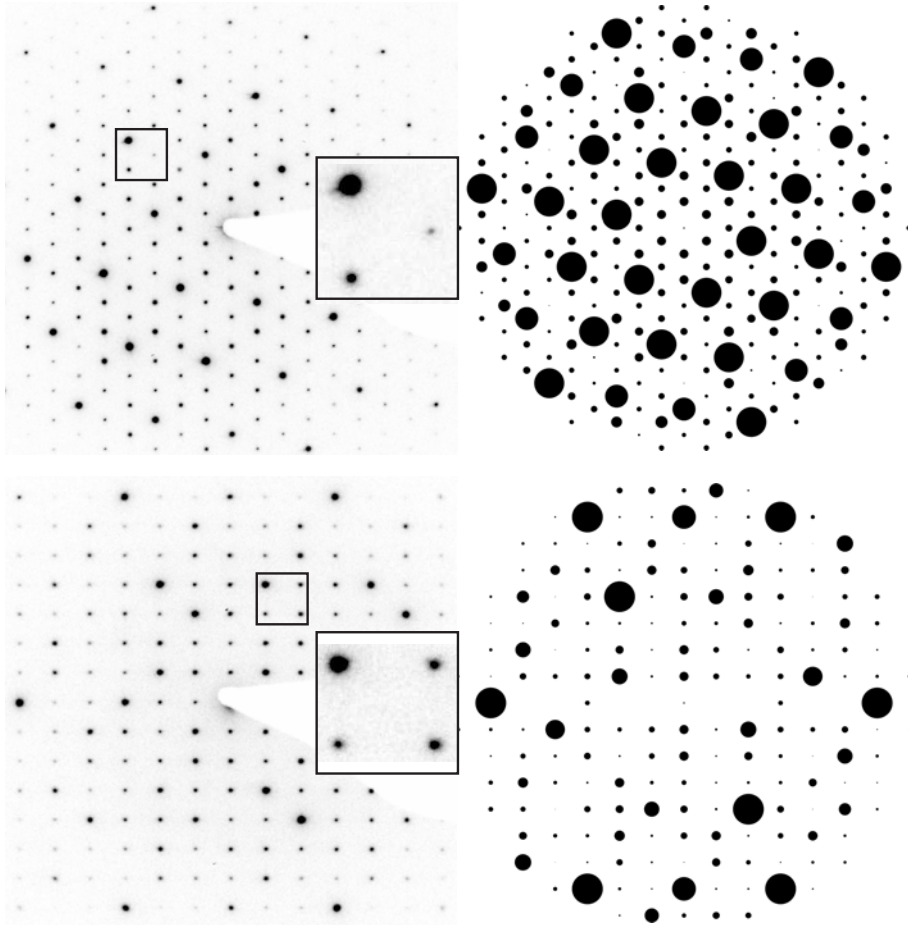


Abb. 265: Perfekte Ausordnung in Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen der kommensurablen *lock-in* Phase $\text{Ir}(\text{Mg}_{2/15}\text{Zn}_{13/15})_3$ (Zonenachsenorientierungen: $Z[001]$ oben, $Z[100]$ unten; Probe ch11; vgl. Abb. 228 in Abschnitt 20 für den Fall der binären Stammverbindung IrZn_3). Den SAED-Aufnahmen sind jeweils die berechneten Schnitte des intensitätsgewichteten reziproken Gitters gegenübergestellt. Der Simulation lag ein angepasstes Strukturmodell des IrZn_3 zugrunde (vgl. hierzu Abb. 264, aus der die angenommene Verteilung der Mg-Atome in der Struktur hervorgeht).

Entsprechendes gilt für Abbildungen der Realstruktur im Hochauflösungsmodus des Transmissionselektronenmikroskops. Über große Bereiche ist die Realstruktur geordnet (Abb. 266 abgesehen von kristallüblichen Defekten auf der Mikrometerskala).

Die Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie bestätigen damit direkt das Bild von der kommensurablen *lock-in* Phase, wie es bereits aufgrund der *Rietveld*-Verfeinerungen an Pulverdaten des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ nahe lag (ch03: Abb. 262; ch11: Abb. 263).

Transmissionselektronenmikroskopie an inkommensurabel moduliertem $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (ch13) Demgegenüber zeigen ternäre Phasen mit höherem Mg-Gehalt das bereits am IrZn_3 beobachtete Bild der inkommensurablen Modulation. Besonders deutlich wird dies im direkten Vergleich der Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen aus Abb. 265 (ch11) und denen aus Abb. 267 (ch13).

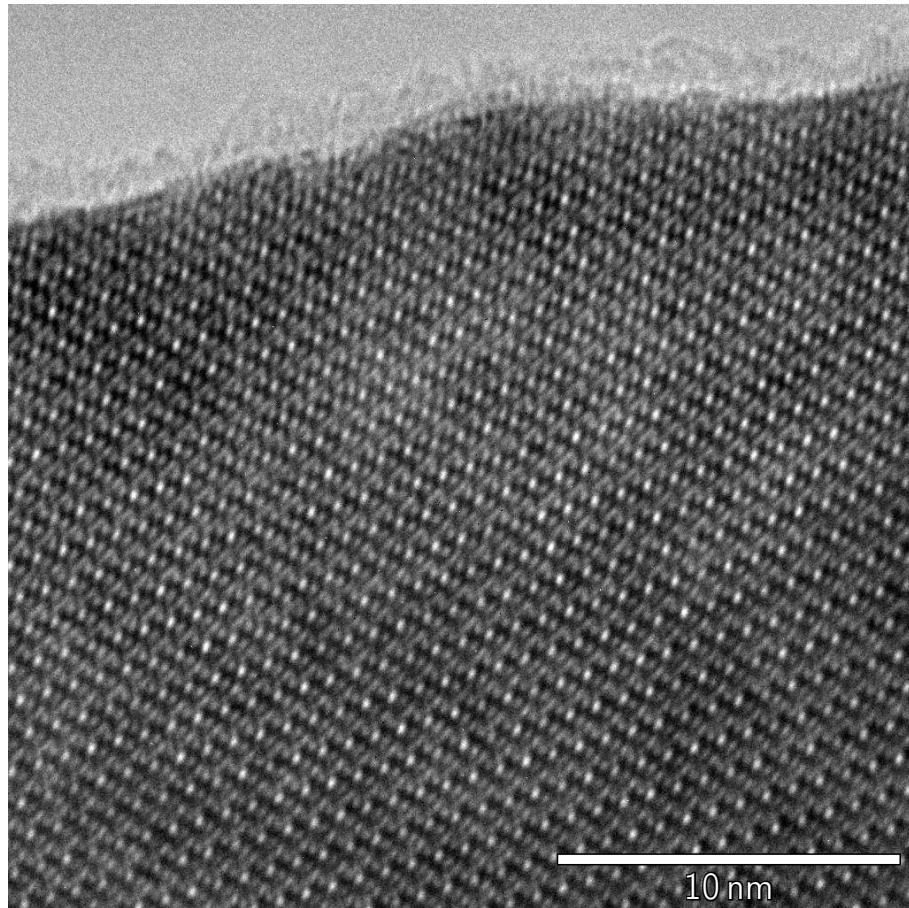


Abb. 266: Hochauflösungsaufnahme der kommensurablen *lock-in* Phase $\text{Ir}(\text{Mg}_{2/15}\text{Zn}_{13/15})_3$ (ch11) senkrecht zur hexagonalen c -Achse. Die Realstruktur ist bis an die Grenzen des Kristallits in einem geordneten Zustand. In Korrespondenz zum beobachteten hohen Ordnungsgrad der Realstruktur lassen sich in der Feinbereichselektronenbeugung (Abb. 265) keine Reflexaufspaltungen beobachten.

Sowohl in der Schicht $hk0$, als auch in der Schicht $0kl$ (bzw. $h0l$) ist eine deutliche Reflexaufspaltung zu erkennen. Die entlang der Zonenachse $Z[001]$ aufgenommenen Hochauflösungsabbildungen zeigen entsprechend dazu eine Anhäufung von Realstrukturdefekten, wobei intermediär geordnete Bereiche auftreten. Phänomenologisch handelt es sich um die Ausbildung einer Dreiecksdomänenstruktur wie für das IrZn_3 beschrieben (Abb. 268 und 269; vgl. Abschnitt 20).

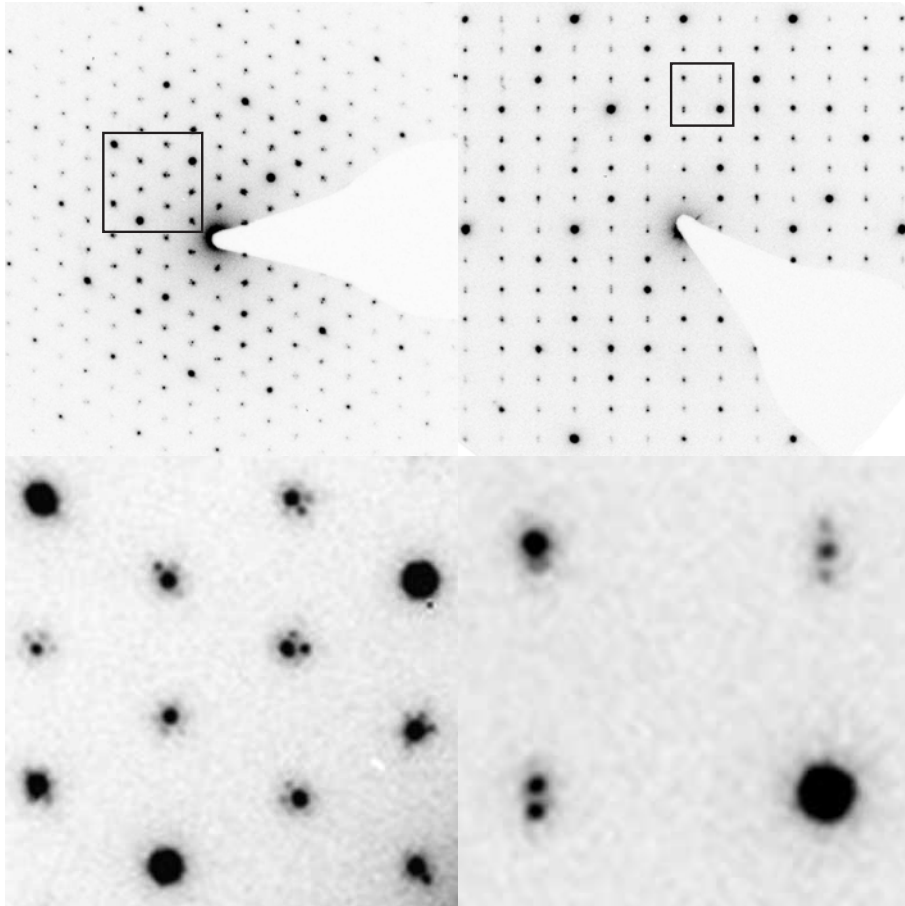


Abb. 267: Feinbereichselektronenbeugungsaufnahme des inkommensurabel modulierten $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (Zonenachsenorientierungen: $Z[001]$ links, $Z[100]$ rechts; Probe ch13; vgl. Abb. 228 in Abschnitt 20 für den Fall der binären Stammverbindung IrZn_3). Deutlich erkennbar sind die charakteristischen Reflexaufspaltungen, die sich als Folge der inkommensurablen Modulation (beinahe-kommensurabler Fall, ähnlich dem des IrZn_3 ergeben. Siehe auch Abb. 265 für den echt-kommensurablen Fall.

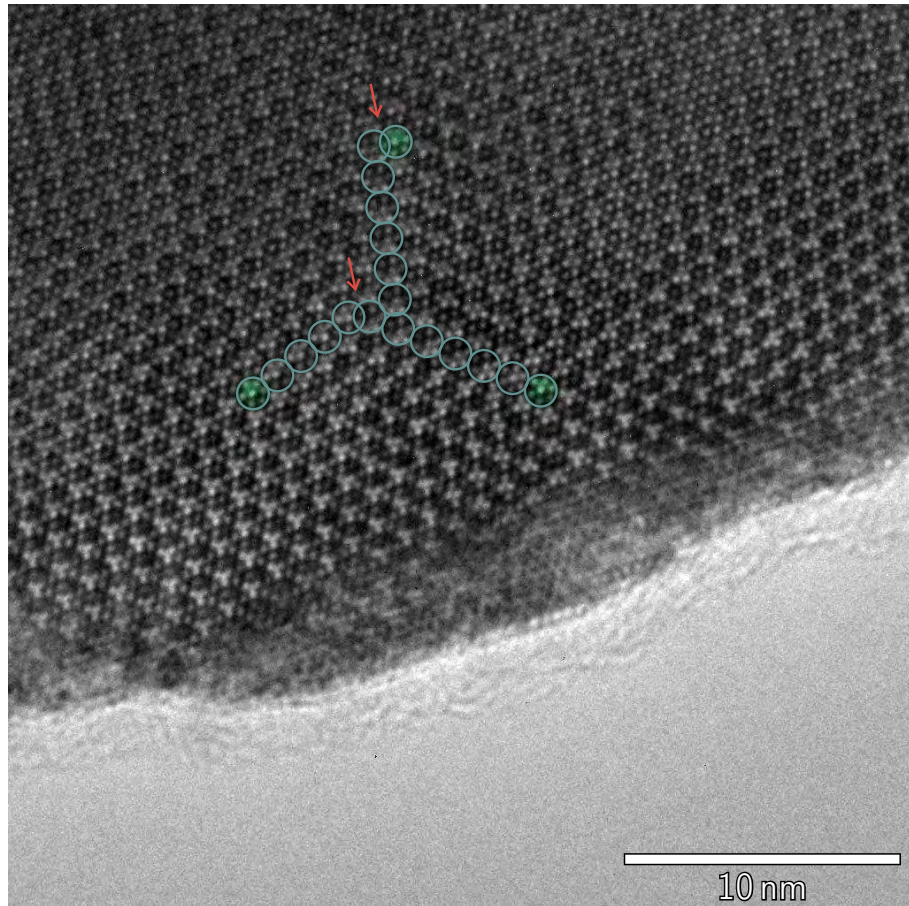


Abb. 268: Hochauflösungsaufnahme des inkommensurabel modulierten Ir(Mg,Zn)₃ (Zonenachsenorientierung $Z[001]$; Probe ch13). Ausgehend von gleichartigen Motiven (grün unterlegt) innerhalb der längs c^* projizierten Struktur des Ir(Mg,Zn)₃ ist keine überlappungsfreie Bedeckung mit Kreisen gleichen Radius möglich (überlappende Bereiche durch rote Pfeile markiert). Die abgebildeten Realstrukturdefekte (Partialversetzungen) sind für die beobachtete Reflexaufspaltung in den in Abb. 267 gezeigten Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen verantwortlich.

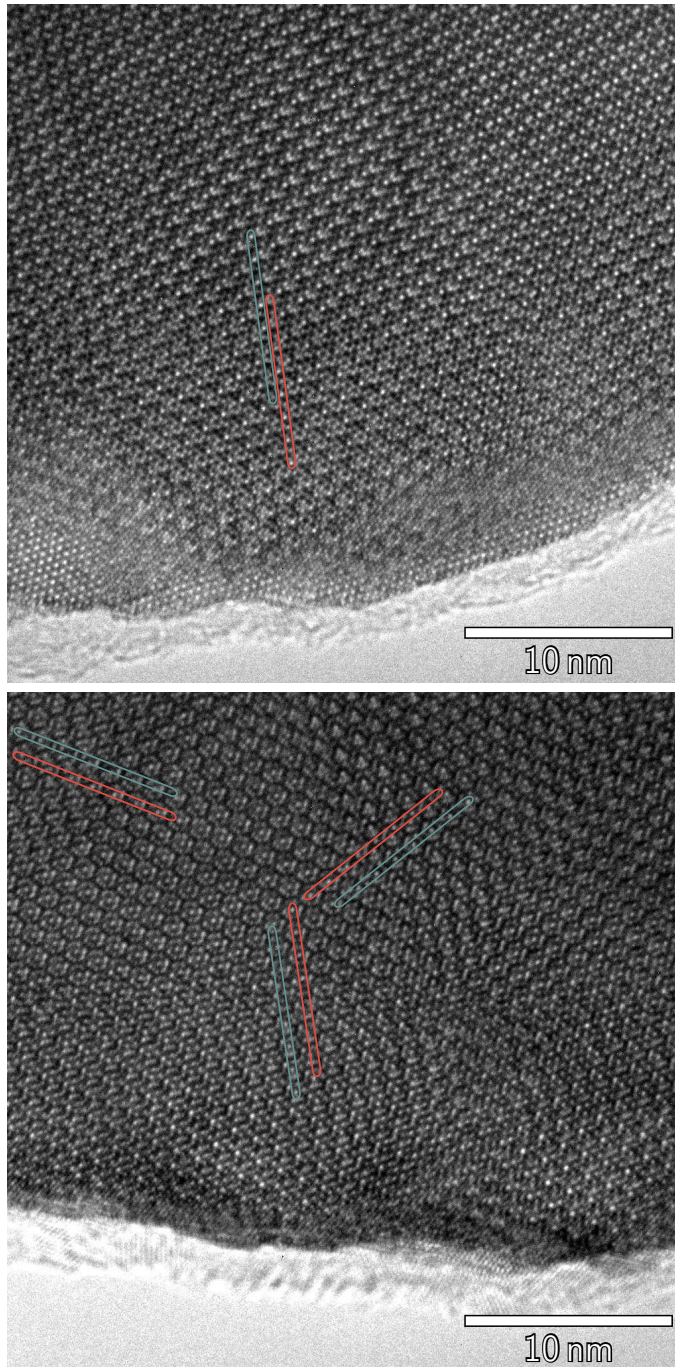


Abb. 269: Hochauflösungsaufnahme des inkommensurabel modulierten $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (Zonenachsenorientierung $Z[001]$; Probe ch13). Die Verteilung der hellsten punktförmigen Kontraste bildet kein kohärentes hexagonales Gitter (siehe die gegenläufig verlaufende Intensitätsabnahme aufeinanderfolgender heller Kontraste innerhalb der paarweise rot und grün hervorgehobenen, eingerahmten Bereiche.), vielmehr kommt es zur Ausbildung von gegeneinander versetzten Dreiecksdomänen. Der auftretende Versatz steht hierbei in keinem rationalen Verhältnis zu einem Gittervektor des hexagonalen Gitters innerhalb der Domänen.

Die Kombination aus Hochauflösungsaufnahmen und Elektronenbeugung reproduziert damit in Abhängigkeit vom jeweiligen Mg-Gehalt die entsprechenden Resultate aus den *Rietveld*-Verfeinerungen an Pulverdaten des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$.

Simulation der HRTEM-Abbildungen An Kristalliten des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (ch13) wurde eine Serie von hochaufgelösten TEM-Abbildungen mit variierenden Defokuswerten (*Scherzer*-Defokus) aufgenommen. Auf Grundlage eines angepassten Strukturmodells des IrZn_3 , das die Ergebnisse der pulverdifraktometrischen Strukturverfeinerung zur Verteilung der Mg-Atome in der Struktur des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ berücksichtigte, wurden anschließend Simulationen der HRTEM-Abbildungen erstellt. Die Kombination der simulierten HRTEM-Abbildungen mit den experimentell beobachteten für verschiedene Defokuswerte zeigt Abb. 270.

Insgesamt läßt sich eine gute Übereinstimmung feststellen, woraus gefolgert werden kann, daß das postulierte Strukturmodell des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$, das auf Grundlage der aufgeklärten Struktur des IrZn_3 und in Kombination mit den für das $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ ermittelten kristallographischen Daten abgeleitet werden konnte, im wesentlichen korrekt ist.

Nachweis einer Zwillingsbildung durch Mikrodomänen Röntgenbeugungsexperimente an Kristallen des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (wh109) zeigen ein intensitätsgewichtetes reziprokes Gitter, das sich – wie im Falle des IrZn_2 – nur aus einer Überlagerung zweier Domänen eines Zwillingskristalls konsistent erklären läßt. Die Gleichartigkeit der Beugungsmuster in Röntgenpulveraufnahmen des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ und IrZn_3 legt nahe, daß es sich bei $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ um eine homöotyp kristallisierende ternäre Substitutionsvariante des IrZn_3 handelt. Die vorliegende Zwillingsbildung entspricht dann dem Bild einer racemischen Verzwilligung zweier enantiomorpher hexagonaler Untergitter vom Index 7 (= Index der Überstrukturbildung bezüglich der sekundären Netze). Ein direkter Nachweis für diesen Modus der Verzwilligung konnte mit den Mitteln der Transmissionselektronenmikroskopie bisher nicht erbracht werden – im Gegensatz zum IrZn_2 , wo dies gelang (vgl. Abschnitt 24). Allerdings gelang ein indirekter Nachweis durch die Detektion diffuser Streuung (Abb. 297), die sich – erneut wie im Falle des IrZn_2 – durch ein Zwillingsmodell auf der Grundlage von statistisch verteilten, enantiomorphen Mikrodomänen erklären läßt. Bis auf die unterschiedliche Größe der Zwillingsdomänen und ihre räumliche Korrelation handelt es sich hierbei um denselben Modus der Zwillingsbildung.

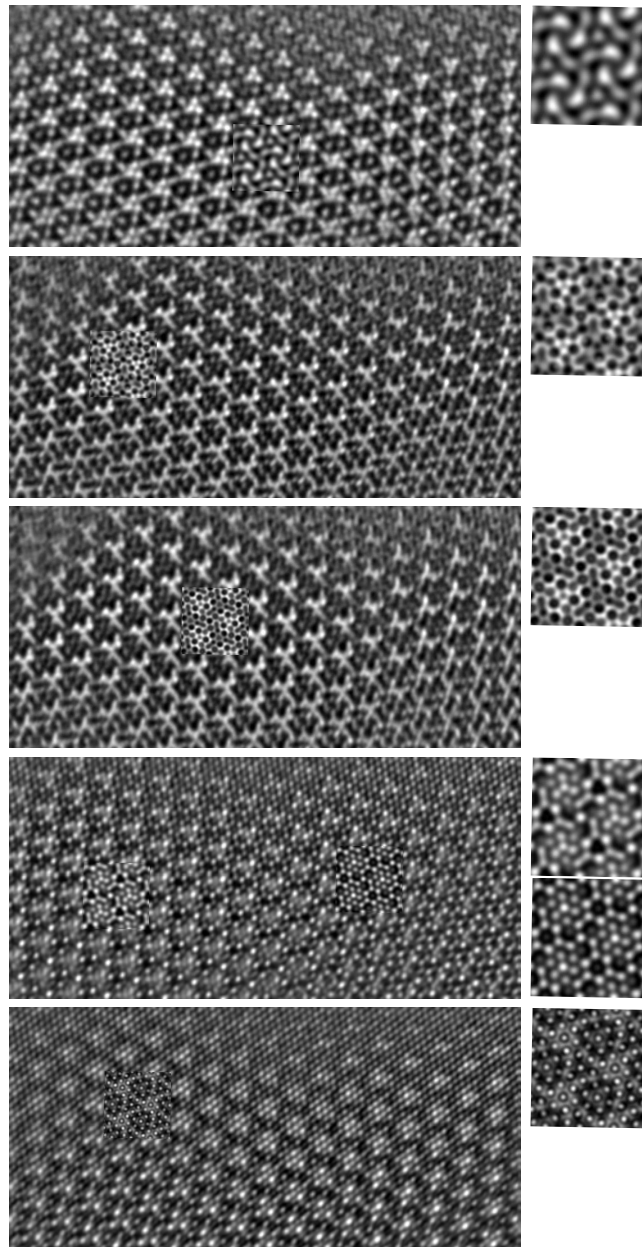


Abb. 270: Hochaufgelöste durchstrahlungselektronenmikroskopische Abbildungen des $\text{Ir}(\text{Mg,Zn})_3$ in Zonenachsenorientierung $[001]$ für unterschiedliche Defokuswerte (*Scherzer*) und mit eingefügten Simulationen auf Basis eines modifizierten Strukturmodells des IrZn_3 .

Nachweis einer amorphen Phase gleicher Zusammensetzung Als Resultat der an $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ vorgenommenen Beugungsexperimente lassen sich zwei Ausprägungen der Zwillingsbildung festmachen:

- (i) eine makroskopische, wie sie röntgenographisch an Einkristallen des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ nachgewiesen werden konnte (makroskopische Zwillingsdomänen; Probe wh109), sowie
- (ii) eine mesoskopische, wie sie mittels Feinbereichselektronenbeugung an Mehrlingskristallen des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ beobachtet wurde (mikroskopische Zwillingsdomänen; Probe ch11).

Setzt man diesen Prozeß der Verkleinerung der Domänengröße, zunächst gedanklich, von Mikrodomänen zu Nanodomänen weiter fort, dann führt dies, in letzter Konsequenz, zu einer vollständigen Amorphisierung der Substanz. Solange die einzelnen, nanokristallinen Domänen über denselben Aufbau verfügen wie der makroskopische Kristall, bleibt die Zusammensetzung der Volumenphase unverändert. Tatsächlich läßt sich in Proben des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$, welche die kristalline *lock-in* Phase enthalten (Probe ch11), eine amorphe Phase mit der gleichen chemischen Zusammensetzung nachweisen (Abb. 271).

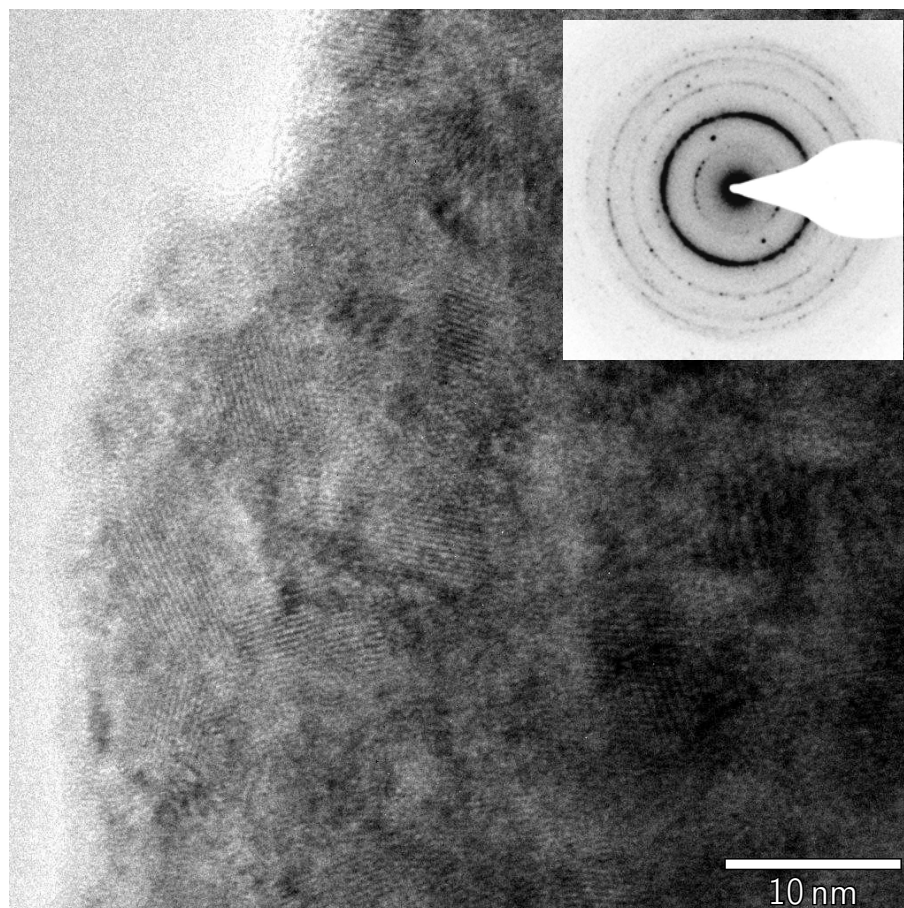


Abb. 271: Hochauflösungsabbildung einer stark fehlgeordneten, partiell amorphen Phase des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (ch11) mit eingefügter Feinbereichselektronenbeugung des abgebildeten Ausschnitts des untersuchten Kristallits. Eine Vielzahl statistisch fehlgeordneter, nanoskalig kristalliner Domänen ist zu erkennen. Die chemische Zusammensetzung entspricht jener der kristallinen *lock-in* Phase. Für eine Abbildung des am abgebildeten Kristallit aufgenommenen EDX-Spektrums siehe Abb. 272.

Die chemische Zusammensetzung konnte hierbei unmittelbar an dem zuvor mittels Hochauflösung und Elektronenbeugung untersuchten Kristallit der im Transmissionselektronenmikroskop befindlichen Probe vorgenommen werden (Noran Vantage EDX-System mit Si(Li)-Detektor; Abb. 272).

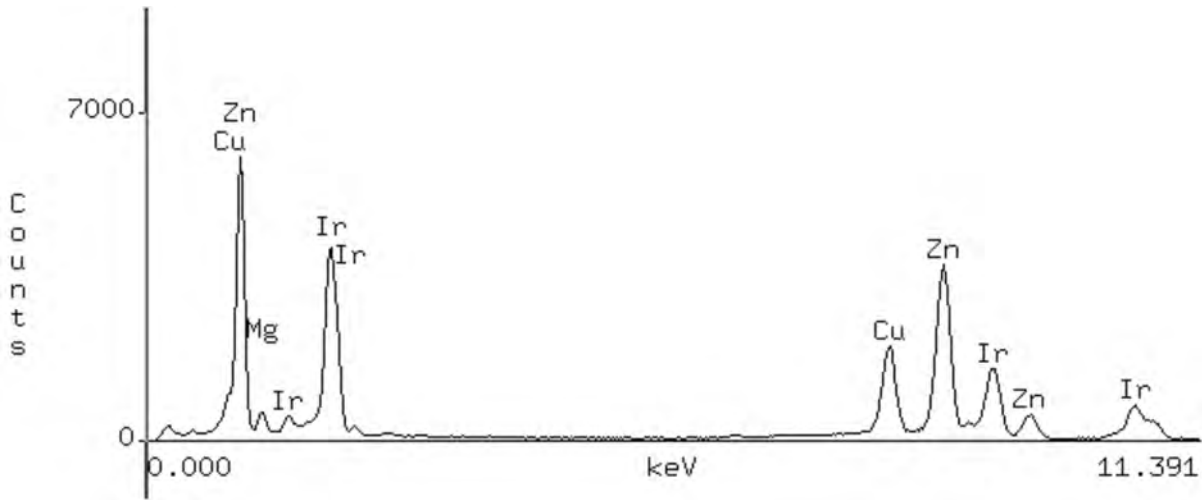


Abb. 272: Energiedispersive Röntgenspektrometrie an amorphem $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (EDX-Analysator am Transmissionselektronenmikroskop; vgl. Abb. 155 für eine vergleichbare Messung mit dem EDX-Analysator am Rasterelektronenmikroskop).

Bei der Charakterisierung der ausgeordneten Phase des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ mittels EDX-Analyse der im Transmissionselektronenmikroskop ausgewählten Kristallite fällt auf, daß es vor allem hinsichtlich der Mg/Zn-Stoffmengenverhältnisse zu stärkeren Schwankungen kommt (Tab. 166).

Tab. 166: Ergebnisse der EDX-Analyse an unterschiedlichen Kristalliten des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ (ch11), nach vorheriger transmissionselektronenmikroskopischer Selektion. Der maximal beobachtete Ir-Stoffmengenanteil entspricht annähernd der Zusammensetzung $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_2$ (statt $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$), die mittlere Zusammensetzung ist damit deutlich Ir-reicher als sich aus einer EDX-Analyse derselben Probe am Rasterelektronenmikroskop ergibt (vgl. hierzu Tab. 158).

Nr.	ch11 (EDX @ HRTEM)		
	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	$\chi_{\text{Mg}}/\%$	$\chi_{\text{Zn}}/\%$
1	32,89	11,08	56,04
2	29,92	8,84	61,24
3	30,17	8,04	61,80
4	29,63	8,65	61,72
5	30,34	8,90	60,76
6	31,90	6,39	61,72
7	28,12	5,32	66,56
8	27,41	10,99	61,60
$\chi_{\text{M},\text{min}}$	27,41	5,32	56,04
$\chi_{\text{M},\text{max}}$	32,89	11,08	66,56
$\bar{\chi}_{\text{M}}$	30,05	8,53	61,43
$\sigma(\bar{\chi}_{\text{M}})$	1,79	2,00	2,83
Formel (gem.)	$\text{Ir}_{30(2)}\text{Mg}_{9(2)}\text{Zn}_{61(3)}$		

So findet man an einer Stelle eines Kristallits der Probe ch11 ein Verhältnis der Stoffmengenanteile $\chi_{\text{Ir}} : \chi_{\text{Mg}} : \chi_{\text{Zn}}$ (in %) von 28,11 : 12,26 : 59,64 und an einer anderen Stelle desselben Kristallits eines von 28,12 : 5,32 : 66,56, wobei der an beiden Meßpunkten ermittelte Ir-Stoffmengenanteil nahezu gleich ist. Ein solches Ergebnis spricht für eine ausgeprägte Mischbesetzung gemeinsamer Lagen durch Mg und Zn. Die untersuchten Kristallite erscheinen außerdem insgesamt Ir-reicher – dabei weit über die Stabilitätsgrenzen der binären Phasen hinausgehend. Als häufige Nebenphase wird MgO detektiert.

Schlußfolgerungen Die an ternären Phasen $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ durchgeführten transmissionselektronenmikroskopischen Experimente bestätigen das bereits mit Mitteln der Röntgenbeugung gewonnene Bild von der Struktur des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ und reichen an vielen Stellen weit darüber hinaus. Es zeigt sich, daß $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ im wesentlichen ebenso reichhaltig ausdifferenzierte Realstruktur besitzt, wie die binäre Stammverbindung IrZn_3 , oder das damit eng verwandte IrZn_2 . Bemerkenswert erscheint vor allem, daß sich, ähnlich wie im Falle des Paares IrZn_3 – IrZn_2 , mit der inkommensurabel modulierten Phase IrZn_3 und der makroskopisch wie mikroskopisch verzwilligten Phase IrZn_2 , die Phänomene der inkommensurablen Modulation und der Zwillingsbildung auch im Falle der $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ -Phasen mit unterschiedlichem Mg-Gehalt strikt auszuschließen scheinen, insofern als jeweils nur entweder Phänomene der einen, oder der anderen Sorte an jeweils einer Phase von definierter chemischer Zusammensetzung beobachtet werden.

24 Kristallstruktur und Eigenschaften des IrZn₂

Einleitung Von den phasenanalytisch charakterisierten intermetallischen Phasen des binären Systems zeichnen sich nur das Ir₇Zn₁₉ (*hR* 78, $\chi_{\text{Ir}} = 26,9\%$) und das IrZn (*hP* 2, $\chi_{\text{Ir}} = 50,0\%$) durch eine verschwindend geringe Phasenbreite aus. Zwischen beiden Phasen erstreckt sich im Zustandsdiagramm des binären Systems bei Raumtemperatur ein Koexistenzgebiet, wohingegen bei Temperaturen oberhalb der peritektoiden Zersetzungstemperatur des IrZn mindestens eine weitere binäre intermetallische Phase der idealisierten Zusammensetzung IrZn₂ existiert. Ähnlich wie im Falle des IrZn₃ verdeckt die einfach erscheinende stöchiometrische Verhältnisformel das wahre Ausmaß der strukturellen Ausdifferenzierung dieser Phase, die zu phänomenologisch vielfältigen Beugungserscheinungen führt.

24.1 Präparation und Charakterisierung der Phasen im Umfeld des „IrZn₂“

Synthese Die Synthese des IrZn₂ erfordert eine Anpassung der allgemeinen Vorgehensweise an die Schmelztemperatur des IrZn₂, die oberhalb von 1300 °C, und damit im Bereich des Erweichungspunktes von Quarzglas, liegt. Bei diesen Temperaturen besteht aufgrund des vorherrschenden hohen Zn-Dampfdrucks innerhalb der Quarzglasampulle bei nachlassender Festigkeit des Quarzglases die Gefahr des Aufblähens und Aufreißens der Ampulle. Dies wird durch eine temperaturinduzierte Kristallisation des Quarzglases weiter befördert, unter fortwährender Versprödung des Ampullenmaterials.

Dennoch kann Quarzglas der Beanspruchung für die zur Reaktion benötigte Zeit widerstehen, und ist aufgrund seiner chemischen Inertheit auch bei diesen extremen Reaktionstemperaturen das Ampullenmaterial der Wahl.

Alternativ wurden die Umsetzungen des IrZn₂ auch in Quarzglasampullen (DTA-Ampullen, Außendurchmesser: 5 mm) durchgeführt, die zusätzlich in einen Außenbehälter aus Tantal (Außendurchmesser: 8 mm, Innendurchmesser: 7 mm) eingeschweißt wurden (Stromstärke ≈ 40 A). Die Tantaltiegel wurden zuvor selbst gefertigt, und dabei in der Höhe der Länge der Quarzglasampulle angepasst (Höhe der Tantaltiegel: ≈ 2 cm). Es war hierbei insbesondere darauf zu achten, daß der Tantaltiegel die Quarzglasampulle passend umschloss, um deren Aufdehnung nach allen Seiten hin aufzuhalten. Um unwahrscheinliche, aber mögliche Reaktionen der Elemente mit der Ampullenwand zu minimieren, wurden die vorreagierten (600 °C, 2 d) Eduktgemenge vorher zu Tabletten verpresst (kaltgepresst, 20 kN, 2 min). Die Umsetzung erfolgte dann in einem evakuierbaren, programmgesteuerten Kaltwandofen. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen listet Tab. 84 auf.

Rietveld-Verfeinerungen an Pulverdaten Die so erhaltenen Proben wurden phasenanalytisch begutachtet, woraufhin sich die Bestimmung der Gitterparameter der vorliegenden Phasen anschloß. Der *Rietveld*-Verfeinerung des IrZn₂ wurde dabei das Strukturmodell der trigonalen ω -Phase zugrundegelegt (*P* $\bar{3}m$ 1, *hP* 3, Ir auf 1 *a* (0, 0, 0), Zn auf 2 *d* ($\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ *z*), der *z* Parameter der Zn-Atome wurde dabei ausgehend vom Startwert $z = \frac{2}{3}$ verfeinert und lag danach jeweils zwischen den

Tab. 167: Präparation des IrZn₂. Reaktionsführung: * Röhrenofen, ** Kammerofen, *** Kaltwandofen; Phasenbestand: A = IrZn₂ + IrZn; B = IrZn₂ + IrZn (Variante) + Ir(Zn); C = Ir₇Zn₁₉ + IrZn (auch vorreagiertes IrZn₂ im Falle des swe06).

Probe	Ansatz (in mg)	Temperaturprogramm der Wärmebehandlung		Phasenbestand
sfdta***		RT	→ 200 °C/h → 1400 °C(10 min) → 2000 °C/h → RT	A
swe06*	600	RT	→ 200 °C/h → 600 °C(2 d) → 200 °C/h → RT	C
swe07**	200	aus swe06 RT → 6,5 h → 1300 °C(20 h) → E → RT		B
swe08**	200	aus swe06 RT → 6,5 h → 1300 °C(10 min) → 1,5 h → 1000 °C(12 h) → E → RT		A
swe10**	400	RT → 6,5 h → 1300 °C(10 min) → 1,5 h → 1000 °C(12 h) → E → RT		A
yz16**	400	RT → 200 °C/h → 1300 °C(15 h) → E → RT		B
yz19*	400	RT → 120 °C/h → 1050 °C(5 d) → 120 °C/h → RT		C

Idealwerten $z = \frac{1}{2}$ der hexagonalen bzw. $z = \frac{2}{3}$ der trigonalen ω -Phase). Zur Strukturchemie der ω -Phase siehe Abschnitt 19.1.

Tab. 168: Gitterparameter des IrZn₂ und koexistierender Nebenphasen aus *Rietveld*-Verfeinerungen an Pulverdaten abgeschreckter Präparate. „IrZn“ bezeichnet eine Variante des IrZn mit veränderter Metrik.

Probe	IrZn ₂			IrZn (oben) / „IrZn“ (unten)			Ir(Zn) (unten)		$R_P/\%$
	a/pm	c/pm	$R_B/\%$	a/pm	c/pm	$R_B/\%$	a/pm	$R_B/\%$	
sfdta	419,04(1)	268,90(2)	5,69	276,21(1)	422,03(2)	8,01			10,94
swe08	417,07(1)	270,20(1)	6,33	275,98(2)	423,02(3)	8,88			10,85
swe10	416,97(1)	270,20(1)	5,79	275,83(4)	422,80(5)	5,92			8,68
yz16	416,82(2)	270,43(2)	7,31	272,25(4)	436,7(1)	11,31	383,02(8)	2,21	9,14
swe07	416,79(2)	270,65(2)	10,46	272,55(3)	435,9(1)	13,32	383,06(6)	4,04	12,58

Auffällig an den in Tab. 168 aufgeführten Gitterparametern ist vor allem eine signifikante Variation der Gitterparameter des IrZn für die Proben swe07 und yz16, mit einer Volumenzunahme von $27,88 \times 10^6 \text{ pm}^3$ für IrZn auf $28,04 \times 10^6 \text{ pm}^3$ für die Variante des IrZn. Gleichzeitig werden in diesen Proben geringe Mengen des Mischkristalls Ir(Zn) beobachtet. Da jeweils mehrere Proben dieses Verhalten aufweisen, ist davon auszugehen, daß es sich um einen tatsächlich vorliegenden Effekt handelt, der unter Umständen mit der Temperatur, von der das Abschrecken erfolgt, zusammenhängt. Proben, in denen die neue Variante auftritt, wurden sämtlich schnellstmöglich von 1300 ° abgeschreckt, während andere Proben bei tieferer Temperatur abgeschreckt oder langsamer heruntergekühlt wurden. Davon abgesehen lassen die ermittelten Gitterparameter des IrZn₂ für unterschiedliche Proben keine Auffälligkeiten erkennen und auch die beobachtete Intensitätsmodulation der jeweiligen Beugungsmuster gleicht sich. Eine Gegenüberstellung der *Rietveld*-Verfeinerungen an den Pulverdaten der Proben sfdta und swe07 zeigt Abb. 273.

Von den Atomlageparametern wurde der z -Parameter der Zn-Atomlage frei verfeinert, wobei sich für beide Proben (sfdta und swe07m) ein Endwert von $z \neq 1/2$ ergab, so daß die trigonale

ω -Phase vorliegt. Verfeinert wurden außerdem isotrope Auslenkungsparameter für die Ir- und Zn-Atomlage: $B_{\text{iso}}/10^4 \text{ pm}^2$ (sfcta): 2,11(5) (Ir); 3,84(9) (Zn). Die Endverfeinerung erfolgte mit vollbesetzten Lagen; eine Freigabe des Zn-Besetzungsfaktors bei gleichzeitigem Festhalten des Ir-Besetzungsfaktors auf Eins ergab keinen Hinweis auf eine mögliche Teilbesetzung der Zn-Atomlage, infolge einer Leerstellenbesetzung in der Zn-Teilstruktur (sfcta).

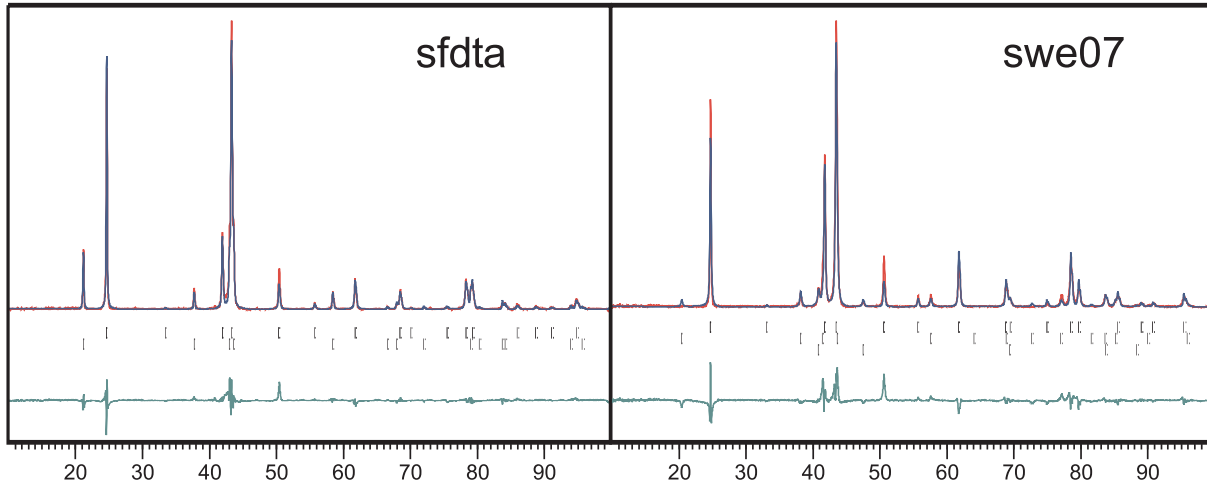


Abb. 273: *Rietveld*-Verfeinerungen an Pulverdaten des IrZn_2 . Aufgetragen sind jeweils die relativen Intensitäten I_{rel} im Beugungswinkelintervall $10 < 2\theta/^\circ < 100$. Abgebildet sind jeweils das gemessene (rot) und berechnete Diffraktogramm (blau), die Positionen der *Bragg*-Orte (Striche), sowie die Differenzkurve (grün). In den Pulverdiffraktogrammen beider Proben werden Fremdreflexe beobachtet, die einmal allein dem IrZn (sfcta, links) das andere mal einer IrZn -artigen Phase mit signifikant veränderter Metrik sowie einer geringen Beimengung des $\text{Ir}(\text{Zn})$ -Mischkristalls zugeordnet werden können (swe07m, rechts). Die abgebildeten Diffraktogramme sind repräsentativ für die in Tab. 168 aufgelisteten jeweils vergleichbaren Proben.

Isolierung von Einkristallen Aus aufgeschmolzenen Legierungen der Zusammensetzung IrZn_2 ließen sich für eine Strukturanalyse geeignete Einkristalle isolieren. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zweier Kristallindividuen zeigt Abb. 274.

Kontrolle der chemischen Zusammensetzung Aufgrund des Umstandes, daß Proben derselben nominellen Zusammensetzung „ IrZn_2 “ deutliche Unterschiede bezüglich der an ihnen beobachteten kristallographischen Phänomene (diffuse Streuung, Stapelfehlordnung, Zwillingsbildung) zeigten, scheint die Bestimmung der exakten chemischen Zusammensetzung, noch mehr als bei den anderen intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems, dringend geboten. Wie Tab. 169 zeigt, beobachtet man in der Tat Zusammensetzungen, die im Einzelfall von der nominell vorgegebenen Zusammensetzung abweichen, und eine mögliche Erklärung für unterschiedliches Verhalten von vermeintlich gleichartig hergestellten Proben geben (eine alternative Erklärung gäben andere experimentelle Parameter, z. B. die Synthesetemperatur oder die Abschreckrate).

Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität Der pulverdiffraktometrischen Phasenanalyse zufolge handelt es sich bei IrZn_2 um eine abschreckbare, bei Raumtemperatur metastabile Phase. Bei Raumtemperatur hergestellte Proben der nominellen Zusammensetzung „ IrZn_2 “ enthalten die Phasen $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ und IrZn im zu erwartenden stöchiometrischen Verhältnis

$$\text{IrZn}_2 = \frac{1}{12} \text{Ir}_7\text{Zn}_{19} + \frac{5}{12} \text{IrZn} \quad (24.1.1)$$

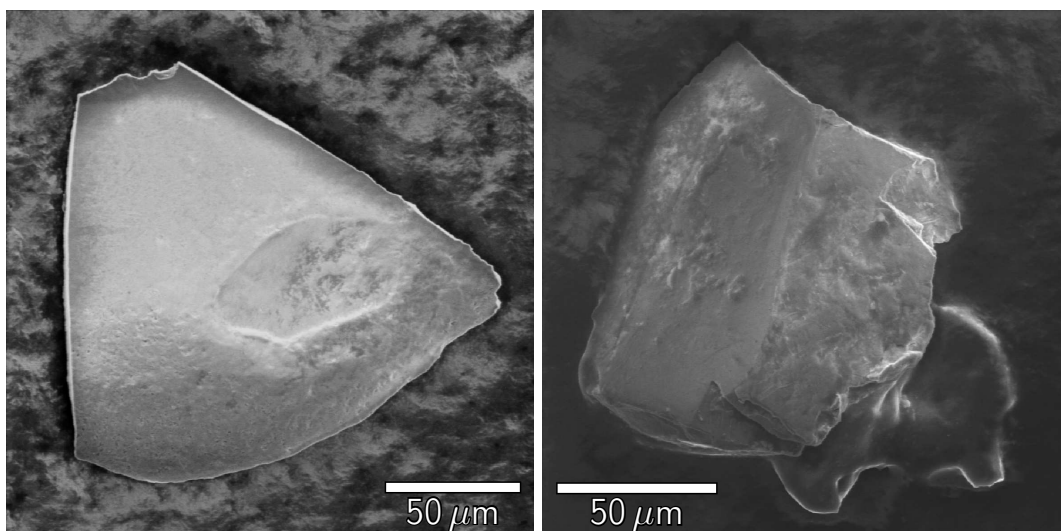


Abb. 274: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung von Kristallen des IrZn_2 : swe07m (links) und sfdtam (rechts). Beide Kristalle zeigen in der Einkristallstrukturanalyse Zeichen einer Verzwilligung (Überlagerung der enantiomorphen Untergitter einer Kristallstruktur mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik), wobei für sfdtam zusätzlich ausgeprägte diffuse Streuung beobachtet werden kann, welche sich unter der Annahme eines Mikrodomänenmodells erklären lässt (vgl. Abb 295).

Tab. 169: Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie an zwei Proben der nominellen Zusammensetzung IrZn_2 , die, auf der Grundlage einer Kristallstruktur mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a)$ -Metrik, Phänomene der diffusen Streuung (SFDTA) und der Zwillingbildung (SFDTA, SWE07) zeigen.

Nr.	sfdta		swe07	
	χ_{Ir}	χ_{Zn}	χ_{Ir}	χ_{Zn}
1	27,78	72,22	33,34	66,66
2	26,78	73,22	30,51	69,49
3	28,03	71,97	31,44	68,56
4	28,10	71,90	33,23	66,77
5	27,16	72,84	33,17	66,83
6	28,48	71,52	34,43	65,57
$\chi_{\text{M,min}}$	26,78	71,52	30,51	65,57
$\chi_{\text{M,max}}$	28,48	73,22	34,43	69,49
$\langle \chi_{\text{M}} \rangle$	27,72	72,28	32,69	67,31
$\sigma(\langle \chi_{\text{M}} \rangle)$	0,64	0,64	1,43	1,43
Formel (ber.)	$\text{Ir}_{33,3}\text{Zn}_{66,7}$		$\text{Ir}_{33,3}\text{Zn}_{66,7}$	
Formel (gem.)	$\text{Ir}_{27,7(6)}\text{Zn}_{72,3(6)}$		$\text{Ir}_{33(1)}\text{Zn}_{67(1)}$	

Oberhalb von $\approx 950^\circ\text{C}$ abgeschreckte Proben enthalten dagegen eine intermetallische Phase der Zusammensetzung IrZn_2 . IrZn_2 koexistiert daher auf der Zn-reichen Seite des Homogenitätsgebiets mit $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ und auf der Ir-reichen Seite mit $\text{Ir}(\text{Zn})$, der festen Lösung von Zn in Ir. Dreiphasige Proben, die entweder $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$, IrZn_2 und IrZn oder IrZn_2 , IrZn und $\text{Ir}(\text{Zn})$ enthalten,¹⁴⁶ sind durch schnelles Abschrecken ebenfalls erhältlich, so daß die in Abb. 275 dargelegte Form des Zu-

¹⁴⁶Im zweiten Falle erfordert die Massenbilanz die Anwesenheit einer Zn-reicheren Phase bzw. reinen Zinks. Letzteres erscheint wahrscheinlicher, da abkondensiertes Zn bereits bei der Probenvorbereitung der Pulverdiffraktometrie unberücksichtigt blieb (da es sich, aufgrund seiner Duktilität, ohnehin nicht mörsern lies).

standsdiagramms naheliegt, nach der auf der Ir-reicheren Seite ein zusätzliches Koexistenzgebiet zwischen IrZn_2 und IrZn existiert.

24.2 Phänomene der strukturellen Ausdifferenzierung am Beispiel des IrZn_2

Vorbemerkung Die folgenden Abschnitte enthalten eine Beschreibung der an den zwei Proben *sfdta* und *swe07* beobachteten Phänomene der diffusen Streuung, Stapelfehlordnung und Zwillingbildung, die sämtlich einer Phase der nominellen Zusammensetzung IrZn_2 zugewiesen und als charakterisch für dieselbe angesehen werden. Die komplexe Realstruktur der Phase macht eine Kombination unterschiedlicher Techniken zu ihrer strukturellen Charakterisierung notwendig, die es zusammengenommen gestatten, ein konsistentes Strukturmodell zu postulieren, ohne daß jedoch eine Strukturaufklärung im herkömmlichen und in dieser Arbeit verwendeten Sinne möglich ist.

24.2.1 Diffuse Streuung

Am Transmissionselektronenmikroskop an Kristalliten des IrZn_2 (*sfdta*) vorgenommene Elektronenbeugungsexperimente belegen die Präsenz dreidimensional ausgedehnter diffuser Beugungserscheinungen.

In einfacheren Fällen sind die diffusen Beugungserscheinungen auf bestimmte Bereiche des reziproken Raumes beschränkt und konzentrieren sich auf reziproke Geraden (eindimensionale diffuse Beugung, diffuse Stäbe) oder Ebenen (zweidimensionale diffuse Beugung, diffuse Schichten).^[837] Zur Analyse kann es dann ausreichen, wenige ausgewählte Bereiche des reziproken Raumes abzubilden, in denen bereits der überwiegende Anteil der diffusen Beugung enthalten ist.

Eine wesentliche Herausforderung für die Analyse diffuser Beugungsphänomene besteht jedoch unabhängig von der räumlichen Ausdehnung bereits in ihrer möglichst vollständigen meßtechnischen Erfassung. Dies betrifft in gleichem Maße die Messung der Intensität diffuser Beugung wie die Bestimmung ihrer räumlichen Lage und Ausdehnung.

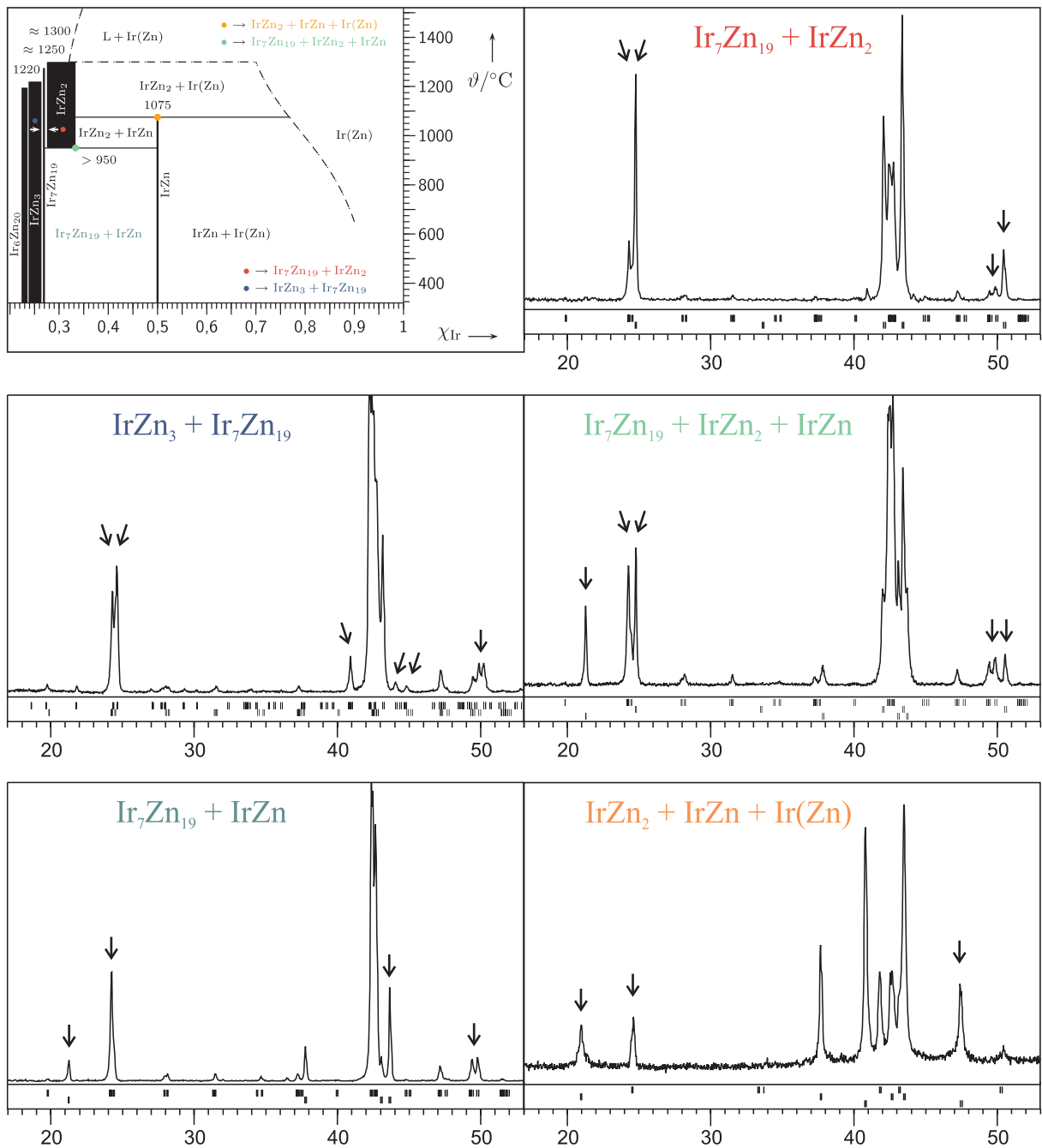


Abb. 275: Koexistenzen des IrZn_2 mit weiteren intermetallischen Phasen des Ir-Zn-Systems. Abgebildet ist ein schematisches Phasendiagramm des Intervalls $23 < \chi_{\text{Ir}}/\% < 52$, wobei die entscheidenden Koexistenzgebiete bzw. -punkte farbig hervorgehoben sind, sowie die jeweiligen Pulverdiffraktogramme, welche die angeführten Koexistenzen belegen. Charakteristische Reflexe, welche die Koexistenz der jeweiligen Phasen besonders deutlich belegen, sind durch Pfeile markiert. Zum Teil entsprechen diese Koexistenzen *keinem* Gleichgewichtszustand (durch Abschreckung bei hohen Temperaturen erhaltene dreiphasige Pulverproben bzw. Diffraktogramme mit der bei Raumtemperatur metastabilen Hochtemperaturphase IrZn_2 (siehe auch Abb. 128 und Abb. 157 für weitere Erläuterungen zu den einzelnen Diffraktogrammen).

Prinzipiell lassen sich diffuse Beugungsphänomene gleich denen auf *Bragg*-Beugung beruhenden mittels Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenstrahlung untersuchen. Insbesondere durch den Einsatz von Bildplattensystemen ist es heute einfach möglich, den gesamten reziproken Raum (bei Einkreisdiffraktometern abzüglich eines unzugänglichen doppelkegelförmigen Bereiches entsprechend der ϕ -Rotationsachse) mit hinreichender Ortsauflösung abzubilden. Allerdings erweist sich die für Labordiffraktometer verwendete Röntgenstrahlung meist als zu intensitätsschwach, um die diffusen Anteile deutlich genug über die Hintergrundintensität hervortreten zu lassen.

Auch bei als gleich angenommener Gesamtintensität verteilt sich die diffuse Beugung verglichen mit der unter Erfüllung der *Bragg*-Bedingung auftretenden auf einen sehr viel größeren Raum, was die lokal zu detektierenden Intensitäten gering und die Intensitätsdifferenz zu den *Bragg*-Reflexen groß werden lässt. Zudem ist das Verhältnis $I/\sigma(I)$ im Falle der diffusen Streuung deutlich kleiner, so daß die Bestimmung der Intensitäten, der für eine Strukturaufklärung die größere Bedeutung zukommt, sehr viel ungenauer.

Aus allen diesen Gründen erfolgt die Behandlung diffuser Beugungsphänomene daher noch weit weniger als die konventionelle Einkristallstrukturanalyse einer etablierten Methodik und ist weit entfernt davon routinemäßig betrieben zu werden (für einen allgemeinen Überblick sowie spezielle Erläuterungen siehe [338–344]). In diesem Sinne ist der Diskussion der eigenen experimentellen Resultate eine kurze Übersicht über die hierbei verwendete Vorgehensweise vorangestellt. Das Ergründen der am IrZn_2 beobachteten Phänomene der dreidimensional ausgedehnten diffusen Streuung, der Stapelfehlordnung und der Zwillingsbildung erfolgt in mehreren Schritten:

- (i) die phänomenologische Beschreibung der diffusen Streuung auf der Grundlage einer Serie von Feinbereichselektronenbeugungsexperimenten in unterschiedlichen Zonenachsenorientierungen,
- (ii) die Rekonstruktion der dreidimensional räumlichen Verteilung der diffusen Streuung anhand von zentralen Schnitten des reziproken Raumes und auf der Grundlage von Elektronenbeugungsaufnahmen,
- (iii) die Rekonstruktion der dreidimensional räumlichen Verteilung der diffusen Streuung anhand von Projektionen des reziproken Raumes und auf der Grundlage von Röntgenbeugungsdaten von Einkristallen,
- (iv) ein Versuch zur Modellierung des dreidimensionalen Verlaufs der Bereiche maximaler diffuser Beugungsintensitäten in Form analytisch darstellbarer mathematischer Funktionen mehrerer Veränderlicher mit anschließender Simulation der korrespondierenden zentralen Schnitte, sowie
- (v) die Erzeugung zweidimensionaler Modellstrukturen unter Verwendung von Zufallselementen und deren vergleichende Analyse an experimentellen Resultaten nach erfolgter Simulation derselben.

Phänomenologische Beschreibung der diffusen Streuung Als die Methode der Wahl zur Detektion diffuser Streuung erweisen sich in einem Transmissionselektronenmikroskop durchgeführte

Feinbereichselektronenbeugungsexperimente.^[837] Zur Untersuchung kamen hierbei drei verschiedene Proben des IrZn₂, die zuvor aufgrund vorläufiger Röntgenbeugungsbefunde ausgesucht worden waren:

- (i) **sfda**: eine Probe des IrZn₂ mit ausgeprägt diffusen Streuteilen und Zwillingsbildung,
- (ii) **swe07**: eine Probe des IrZn₂ mit Zwillingsbildung, jedoch ohne diffuse Streuung, sowie
- (iii) **zq18**: eine Probe des IrZn₂ aus der peritektoiden Zersetzung des IrZn nach schnellem Abschrecken von 1200 °C.

Die abgeschreckte Probe **zq18** enthielt hierbei Kristallite mit zwei voneinander unterscheidbaren Mikrostrukturen: zum einen homogen zusammengesetzte Einkristalle zweier Phasen (= IrZn und IrZn₂), zum anderen Partikel in denen eine Segregation in nanometergroße Domänen von zufälliger Orientierung stattgefunden hatte (= Partikel der Ir(Zn) Randlösungsphase; vgl. 17.1.3). Die aufgefundenen Einkristalle ließen sich aufgrund ihrer metrischen Gegebenheiten den hexagonalen Strukturen des IrZn ($P\bar{6}m2$, $hP2$, $a \approx 276$ pm, $c \approx 422$ pm, $c/a \approx 1,529$; siehe dort, Abschnitt 17) und IrZn₂ ($P6/mmm$ bzw. P , $hP3$, $a \approx 418$ pm, $c \approx 269$ pm, $c/a \approx 0,644$) zuordnen. Bei der zweiten, morphologisch unterscheidbaren Komponente der abgeschreckten Probe **zq18** handelt es sich schließlich um einen kubisch flächenzentrierten Ir(Zn)-Mischkristall (siehe Abb. 161 in Abschnitt 17, sowie Abschnitt 27.1.1).

Häufig bestanden die untersuchten Kristallite des IrZn₂ dabei aus leicht gegeneinander verkippten größeren Körnern. Im Falle des IrZn₂ konnten die beobachteten *Bragg*-Reflexe auf der Grundlage eines Strukturmodells homöotyp zu dem der hexagonalen bzw. trigonalen ω -Phase indiziert werden. Verkippungsexperimente bestätigten die hexagonale Metrik des IrZn₂ (Abb. 276): zwischen den Zonenachsenorientierungen $[2\ 1\ 0]/[2\ 1\ 1]$ bzw. $[1\ 0\ 0]/[1\ 0\ 1]$ wurde jeweils ein Kippwinkel von 19,2° (berechnet 20,0°) bzw. 32,7° (ber. 32,2°) gemessen.

An auf diese Weise metrisch charakterisierten Kristalliten vorgenommene EDX-Analysen liefern Hinweise auf einen eng begrenzten Homogenitätsbereich des IrZn₂ im Rahmen einer der Formel Ir₃₃₍₁₎Zn₆₆₍₁₎ entsprechenden Idealzusammensetzung (Bestimmung an 10 verschiedenen Kristallen). An unterschiedlichen Positionen desselben Kristallits wurde keine Variation des stöchiometrischen Verhältnisses beobachtet. Trotzdem handelt es sich bei dem vorgestellten Strukturmodell des IrZn₂ nur um eine Annäherung im Sinne einer Mittelwertstruktur, insofern als die hervorstechende diffuse Streuung (Abb. 277 und 278) eine kurzreichweitige Ausordnung (*short range ordering*, SRO) innerhalb der Realstruktur nahelegt.

Die Intensität der diffusen Streuung fällt für unterschiedliche Kristallite variabel aus und trägt im allgemeinen – speziell jedoch für die Zonenachsenorientierung $Z[0\ 0\ 1]$, in der diffuse Streuteile kaum beobachtet werden können (Abb. 277) – nur sehr wenig zur insgesamt gebeugten Intensität bei. Für Aufnahmen entlang der Zonenachse $Z[0\ 0\ 1]$ läßt sich eine zunehmende Anregung der diffusen Streuung durch leichte Verkippung aus der exakten Zonenachsenorientierung erreichen. Abb. 278 zeigt eine Aufnahme entlang der Zonenachse $[0\ 1\ 12]$, die mit der hexagonalen Zonenachse $[0\ 0\ 1]$ einen Kippwinkel von 7,5° einschließt.

Darin – wie in allen anderen gezeigten (Abb. 277), voneinander verschiedenen Zonenachsenorientierungen – bildet die diffuse Streuung ein charakteristisches Muster aus diffusen Streifen, Kreisen, Halbkreisen, Ellipsen und aus Kreisbögen zusammengesetzten oder sinusförmig

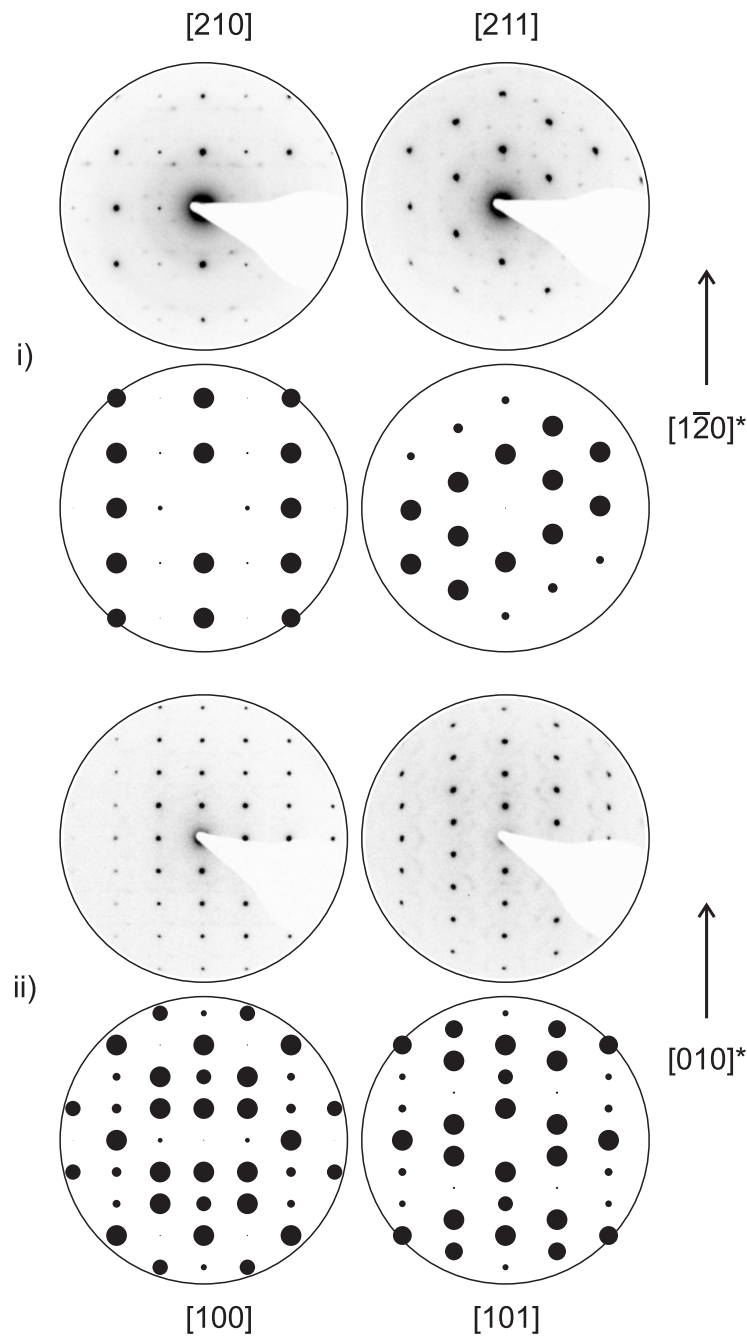


Abb. 276: SAED-Kippexperiment an zwei Körnern desselben Mikrokristalls des IrZn_2 . Vergleich der beobachteten und berechneten Beugungsmuster (simulierte Beugungsmuster für die voll geordnete Basisstruktur des IrZn_2). Die z. T. zu beobachtende Abweichung der beobachteten und berechneten Reflexintensitäten sind auf Mehrfachbeugungseffekte zurückzuführen.

verlaufenden Wellen, wobei die durch die Basisstruktureffekte definierte Symmetrie des Musters an keiner Stelle verletzt zu sein scheint. Eine ausgedehnte Serie von Verkippungsexperimenten (Abb. 277) gestattete die Prüfung der Invarianz der hexagonalen Metrik in Proben ohne und mit diffusen Streuanteilen. Die berechneten Kippwinkel, basierend auf der Metrik der Mittelwertstruktur, stimmen jeweils gut mit den experimentell bestimmten Kippwinkeln überein: $[001]/[125]/[124]/[122]$ mit Kippwinkeln von $27,8^\circ$ (ber. $28,8^\circ$), $5,7^\circ$ (ber. $5,7^\circ$), und $18,8^\circ$ (ber. $19,5^\circ$) bzw. $[001]/[012]/[011]$ mit Kippwinkeln von $38,0^\circ$ (ber. $38,4^\circ$) und

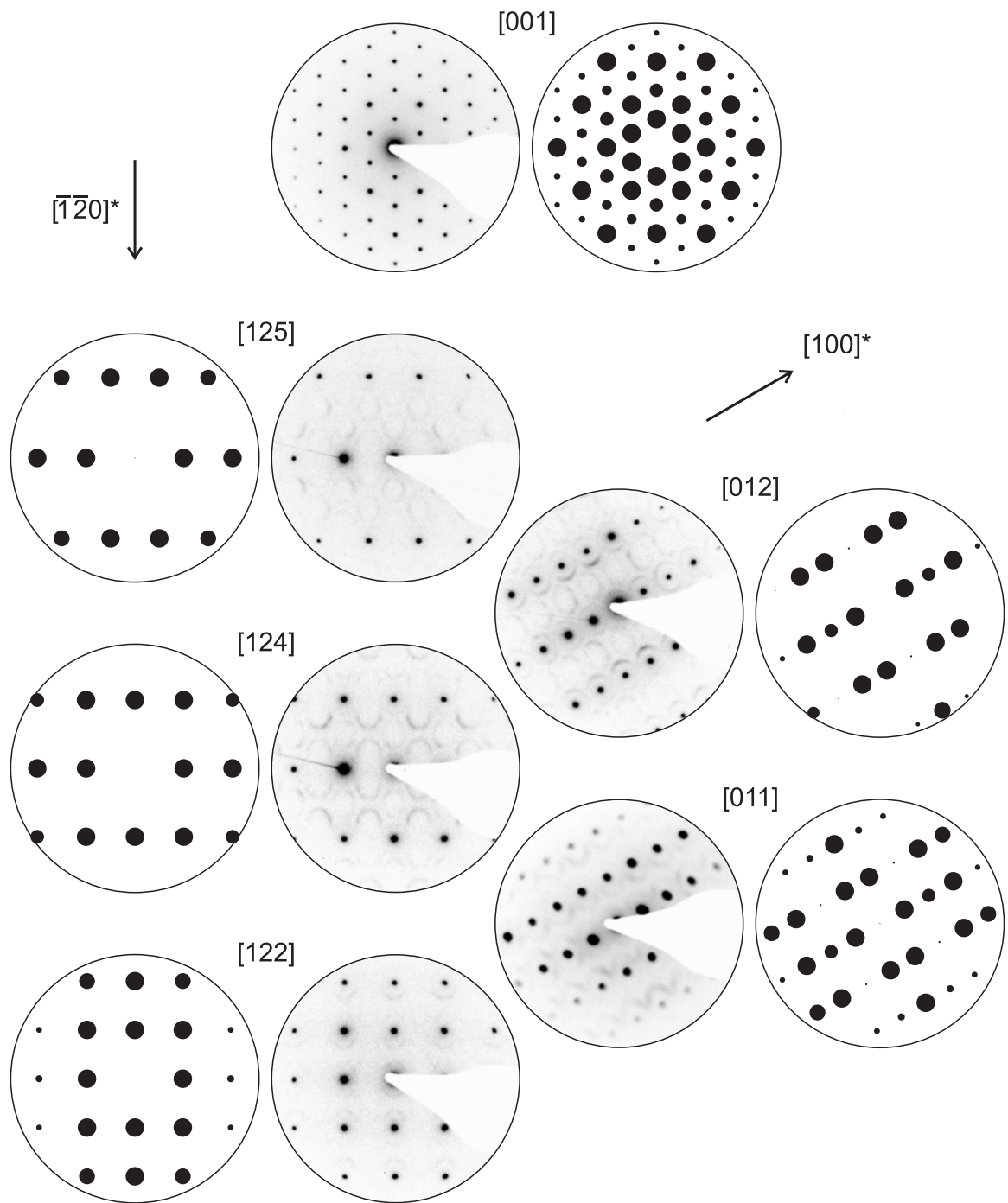


Abb. 277: SAED-Kippexperiment an einem Korn eines kurzreichweitig geordneten Mikrokristalls des IrZn_2 . Vergleich der beobachteten und berechneten Beugungsmuster (simulierte Beugungsmuster für die voll ausgeordnete Basisstruktur des IrZn_2). Die z. T. zu beobachtende Abweichung der beobachteten und berechneten Reflexintensitäten sind auf Mehrfachbeugungseffekte zurückzuführen.

$18,5^\circ$ (ber. $19,4^\circ$). Das Auftreten diffuser Streuung in unterschiedlich orientierten zentralen Schnitten des reziproken Raums impliziert eine dreidimensional ausgedehnte diffuse Intensitätsverteilung. Die dreidimensionale Form derselben scheint in Beziehung zur *Fermi*-Fläche einer hexagonal primitiven Struktur zu stehen (siehe die folgenden Abschnitte zur Rekonstruktion, Simulation und Modellierung der diffusen Streuung). Zusätzlich zur diffusen Streuung kann bei einer Mehrzahl der IrZn_2 Kristallite die Ausbildung einer Überstruktur von der Art des IrZn_3

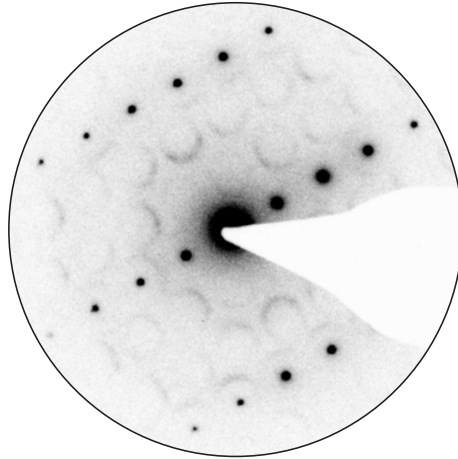


Abb. 278: Feinbereichsbeugungsbild eines zur Zonenachse $Z[001]$ leicht verkippt orientierten IrZn_2 Kristalls (Zonenachsenorientierung $[0112]$). Gegenüber dem Beugungsbild in exakter Zonenachsenorientierung (vgl. Abb. 297) tritt zweidimensional strukturierte Streuung auf.

beobachtet werden (metrisch: $\sqrt{7}a_\omega \times \sqrt{7}a_\omega \times 3c_\omega$), wiewohl die Analyse der chemischen Zusammensetzung mittels EDX, sowie die der ermittelten d -Werte eindeutig die Abwesenheit des IrZn_3 belegen. Es ist daher davon auszugehen, daß eine niedrigsymmetrischere Ordnungsvariante des IrZn_2 mit diesem koexistiert. Diese IrZn_3 -artige Struktur liegt in einer verzwilligten Form vor, die der Überlagerung zweier enantiomorpher hexagonaler Untergitter vom Index 7 entspricht. Abb. 279 A zeigt das Elektronenbeugungsdiagramm zweier separierter Zwillingsdomänen mit gemeinsamer $[100]^*$ -Richtung (bezogen auf die Basisstrukturelementarzelle vom ω -Typ) und entlang der gemeinsamen Zonenachse $[011]$.

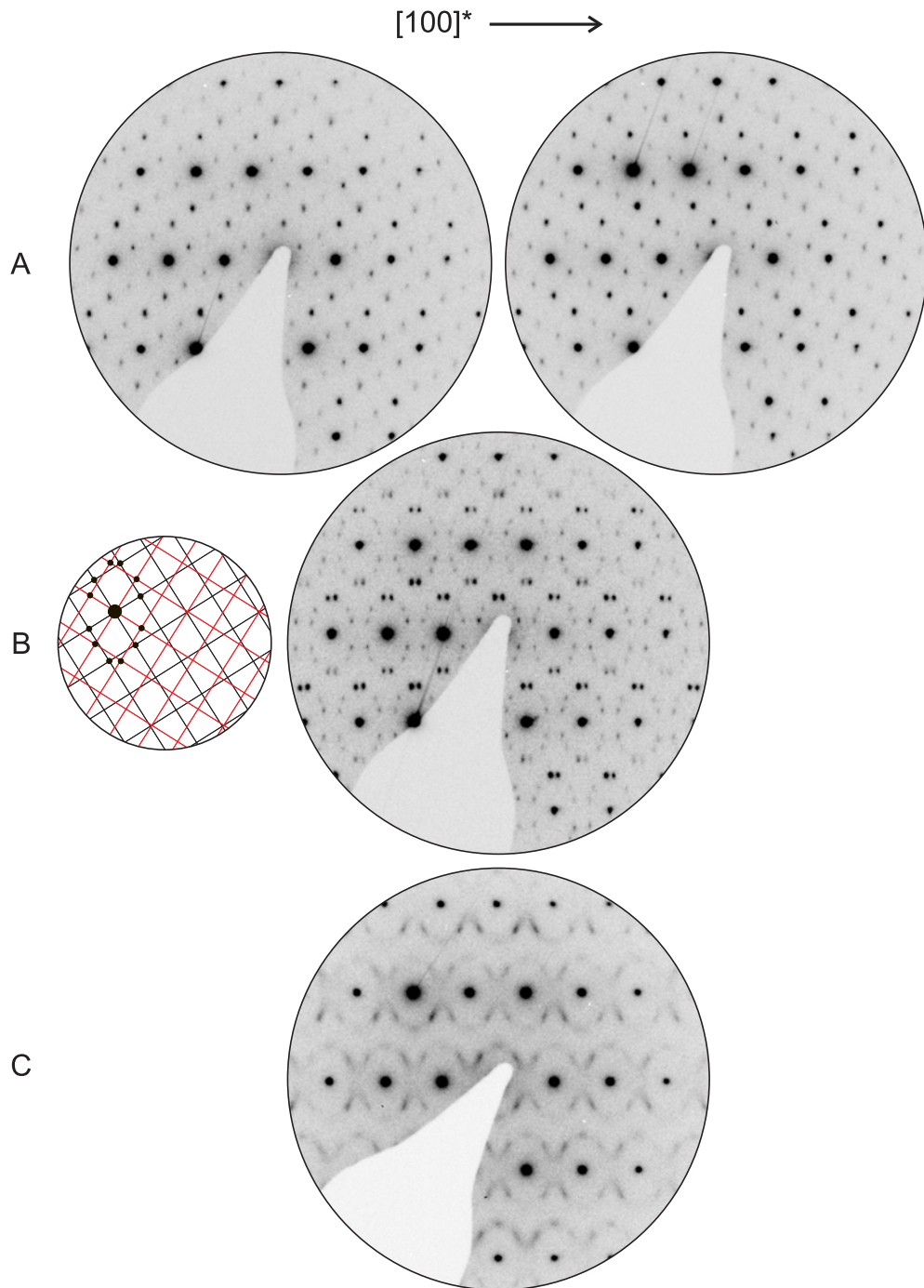


Abb. 279: Zwillingsbildung und kurzreichweitige Ausordnung in der Struktur des IrZn_2 . Abgebildet sind die Elektronenbeugungsbilder zweier einzelner Zwillingsdomänen des gleichen Kristallits (A), das überlagerte Beugungsmuster des Zwillingskristalls, mit einer schematischen Konstruktion aus zwei rechteckigen Gittern (B), sowie ein gleichartig orientiertes Beugungsbild mit ausgeprägter diffuser Streuung an der Stelle der vormaligen *Bragg*-Reflexe des Zwillingskristalls (die Intensitätsmaxima stimmen hierbei kaum überein, der Verlauf der diffusen Streuung und die *Bragg*-Orte jedoch sehr gut).

Demgegenüber steht das Beugungsmuster des Zwillingskristalls (Abb. 279 B), das sich als perfekte Überlagerung der Beugungsmuster der separierten, unverzwilligten Einzeldomänen ergibt (ohne Zweifachbeugungseffekt; vgl. die beigegefügte schematische Konstruktion der Reflexorte durch Überlagerung zweier (in der Projektion so erscheinender) Rechtecksgitter). es handelt sich hierbei um das Beispiel eines Koinzidenzgitters, in der alle Basisstruktureflexe des IrZn_2 aufeinanderfallen, während die Überstruktureflexe voneinander separiert auftreten und dabei erstere, in der speziellen Zonenachsenorientierung, auf einem Oval liegend umgeben. Am selben Kristall ließ sich auch diffuse Streuung beobachten (Abb. 279 C), wobei für dieselbe Orientierung des Kristallits die diffuse Streuung genau an den Orten jeweils ihre maximale Intensität aufweist, die der zuvor geschilderten Position der Überstruktureflexe entspricht (vgl. Abb. 279 B und C). Wie sich im Verlauf der folgenden Abschnitte noch zeigen wird, bestehen also enge Verbindungen zwischen den diffusen Beugungsphänomenen auf der einen und der strukturellen Ausdifferenzierung in Form einer IrZn_3 -artigen Überstruktur aus der anderen Seite. Die in Abb. 279 dokumentierten Beugungsbefunde sind im Einklang mit einer dreidimensionalen Verteilung sehr kleiner Zwillingsdomänen der IrZn_3 -artigen Überstruktur, so daß die ansonsten scharf hervortretenden Überstruktureflexe durch diffuse Beugungsintensität miteinander verbunden erscheinen. Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen kurzreichweitig geordneter Kristallite zeigen dann ebenfalls keine separierbaren Domänen, so daß daraus berechnete Fourier-Transformationen, wie die unmittelbaren Elektronenbeugungsaufnahmen, diffuse Streuanteile erkennen lassen.

Rekonstruktion der räumlichen Verteilung diffuser Streuung aus Elektronenbeugungsdaten Die an einer Probe des IrZn_2 beobachteten diffusen Beugungserscheinungen sind ihrer Art nach dreidimensionaler Natur. Dies belegen Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen (engl. *selected area electron diffraction*, SAED), in denen für sieben unterschiedliche Zonenachsenorientierungen $[001]$, $[011]$, $[012]$, $[0112]$, $[122]$, $[124]$ und $[125]$ jeweils zweidimensional ausgedehnte diffuse Beugung detektiert wurde. Daraus lässt sich schließen, daß die Intensitätsverteilung der diffusen Beugung ein dreidimensionales Objekt darstellt und durch eine Funktion dreier Variabler, der reziproken Koordinaten h, k, l ,

$$I = f(h, k, l) \quad (24.2.1)$$

beschrieben wird. Um den dreidimensionalen Verlauf der diffusen Streuung zu rekonstruieren wird zunächst ein der Tomographie entsprechendes Verfahren angewandt. Die in der Elektronenbeugung abgebildeten Schichten nullter Ordnung entsprechen zentralen Schnitten des reziproken Raumes, so daß eine Rekonstruktion des dreidimensionalen Verlaufes der diffusen Streuung aus den zweidimensionalen Ortskurven der diffusen Streuung in den Elektronenbeugungsaufnahmen möglich ist. Die praktische Vorgehensweise illustriert Abb. 280.

Zur Rekonstruktion des räumlichen Verlaufes der diffusen Streuung wurden für die in Abb. 280 eingetragenen Punkte zweidimensionale Koordinatenwerte ermittelt (Tab. 170), wobei die jeweils senkrecht aufeinanderstehenden reziproken Gittervektoren $[0\bar{2}1]^*$ und $[\bar{2}10]^*$ bzw. $[\bar{1}2\bar{1}]^*$ und $[100]^*$ als Koordinatenachsen dienten (siehe Abb. 2 in [838] für eine ähnliche Kartographierung der diffusen Streuung). Die ermittelten Koordinatenpaare $0 < x, y < 1$ bezeichnen daher die Lage eines Punktes relativ zur Länge dieser Gittervektoren (= Abstand der jeweiligen reziproken Gitterpunkte vom Ursprung des reziproken Gitters).

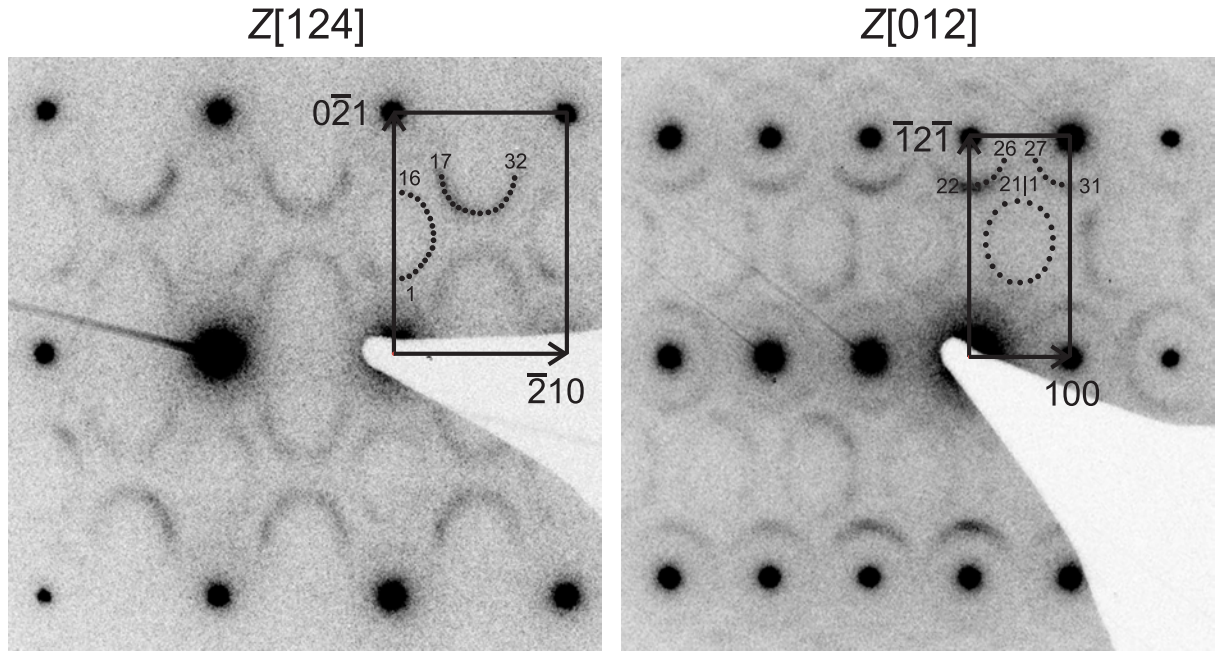


Abb. 280: Rekonstruktion der diffusen Beugungsintensität in zentralen Schnitten des reziproken Raumes für die Zonenachsenorientierungen $Z[124]$ und $Z[012]$ – Darstellung der Vorgehensweise: abgebildet ist die ungefähre Lage der zur Rekonstruktion verwendeten Stützstellen (\bullet) und ihre fortlaufende Numerierung, sowie die Indizierung der als Maßstab verwendeten Gitterpunkte, deren dazugehörige Gittervektoren das rechtwinklige Referenzkoordinatensystem definieren.

Die Umrechnung in dreidimensionale reziproke Koordinaten hkl erfolgt dann gemäß

$$\mathbf{r}_{hkl} = y [0\bar{2}1]^* + x [\bar{2}10]^* \quad \text{für die Zonenachse } [124] \text{ bzw.} \quad (24.2.2)$$

$$\mathbf{r}_{hkl} = y [\bar{1}2\bar{1}]^* + x [100]^* \quad \text{für die Zonenachse } [012]. \quad (24.2.3)$$

Die so erhaltenen Koordinatentripel (Tab. 170) wurden anschließend in ein Koordinatensystem aufgetragen, das dem reziproken Gitter des IrZn_2 entspricht: metrische Randbedingungen $c^*/a^* = \sqrt{2}$, $\gamma^* = 60^\circ$; Symmetrie $6/mmm$, entsprechend der höhersymmetrischen hexagonalen Lauegruppe (da zur Darstellung das Diamond-Programm zweckentfremdet wurde als $P6/mmm$ eingegeben). Die Ergebnisse der auf diese Weise durchgeführten Rekonstruktion zeigt Abb. 281.

Hierbei kann das Folgende beobachtet werden:

- (i) die Rekonstruktion mit $32 + 31$ Datenpunkten aus der unabhängigen Auswertung zweier zentraler Schnitte reproduziert den Verlauf der diffusen Streuung in den Elektronenbeugungsaufnahmen entlang der $Z[124]$ und $Z[012]$ Zonenachsen (rot unterlegte Bereiche, *proof-of-principle* der Verfahrensweise).
- (ii) die Projektion entlang der c^* -Achse zeigt, daß die diffuse Beugung gehäuft in konzentrisch um die Basisreflexe gelegenen Bereichen auftritt, wobei die Entfernung von den Basisreflexorten etwa dem $\frac{1}{\sqrt{7}}$ -fachen und die laterale Ausdehnung parallel zur Radiuslinie der kreisförmig begrenzten Bereiche etwa einem Zehntel des reziproken a^* -Gitterparameters entspricht (in Abb. 281 rot unterlegt).

Tab. 170: Datenpunkte zur manuellen Rekonstruktion der räumlichen Verteilung der diffusen Beugung aus SAED-Aufnahmen vor und nach Transformation der Ebenen- in Raumkoordinaten und Rückprojektion in eine gemeinsame Basiszelle. Rot hervorgehoben sind Werte, die Vielfachen von 1/4 oder 1/6 entsprechen.

Punkt Nr.	Zonenachse [1 2 4]					Zonenachse [0 1 2]				
	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
1	0,28	0,02	0,966	0,449	0,284	0,69	0,53	0,833	0,389	0,306
2	0,30	0,05	0,897	0,459	0,296	0,69	0,63	0,938	0,375	0,313
3	0,31	0,09	0,828	0,469	0,309	0,67	0,69	0,028	0,333	0,333
4	0,33	0,11	0,776	0,458	0,327	0,64	0,76	0,125	0,278	0,361
5	0,35	0,12	0,759	0,429	0,346	0,60	0,81	0,208	0,194	0,403
6	0,39	0,15	0,707	0,369	0,389	0,55	0,83	0,285	0,097	0,451
7	0,42	0,16	0,690	0,316	0,420	0,49	0,88	0,382	0,986	0,507
8	0,44	0,16	0,672	0,275	0,444	0,43	0,86	0,431	0,861	0,569
9	0,48	0,17	0,655	0,209	0,481	0,38	0,81	0,431	0,750	0,625
10	0,52	0,16	0,672	0,127	0,519	0,33	0,74	0,403	0,667	0,667
11	0,54	0,16	0,690	0,069	0,543	0,31	0,64	0,326	0,625	0,688
12	0,58	0,13	0,741	0,969	0,580	0,29	0,53	0,236	0,583	0,708
13	0,62	0,12	0,759	0,886	0,617	0,31	0,42	0,111	0,611	0,694
14	0,64	0,09	0,828	0,815	0,636	0,33	0,31	0,979	0,653	0,674
15	0,65	0,05	0,897	0,743	0,654	0,36	0,22	0,861	0,722	0,639
16	0,67	0,02	0,966	0,684	0,667	0,42	0,18	0,764	0,833	0,583
17	0,75	0,28	0,448	0,770	0,753	0,49	0,17	0,681	0,972	0,514
18	0,72	0,28	0,431	0,852	0,716	0,54	0,19	0,653	0,083	0,458
19	0,68	0,30	0,397	0,944	0,679	0,60	0,24	0,639	0,194	0,403
20	0,64	0,32	0,362	0,035	0,642	0,65	0,35	0,694	0,306	0,347
21	0,62	0,34	0,310	0,110	0,617	0,67	0,42	0,743	0,347	0,326
22	0,59	0,38	0,241	0,194	0,593	0,76	0,06	0,292	0,528	0,236
23	0,57	0,43	0,138	0,295	0,568	0,78	0,14	0,361	0,556	0,222
24	0,57	0,48	0,034	0,347	0,568	0,79	0,22	0,431	0,583	0,208
25	0,57	0,53	0,931	0,399	0,568	0,83	0,31	0,472	0,667	0,167
26	0,58	0,57	0,862	0,408	0,580	0,86	0,36	0,500	0,722	0,139
27	0,60	0,60	0,793	0,394	0,605	0,88	0,64	0,764	0,750	0,125
28	0,63	0,64	0,724	0,379	0,630	0,83	0,67	0,833	0,667	0,167
29	0,65	0,66	0,672	0,355	0,654	0,79	0,72	0,931	0,583	0,208
30	0,68	0,68	0,638	0,323	0,679	0,78	0,81	0,028	0,556	0,222
31	0,70	0,70	0,603	0,291	0,704	0,78	0,93	0,153	0,556	0,222
32	0,74	0,71	0,586	0,225	0,741					

(iii) dagegen zeigt die Projektion entlang der \mathbf{a}^* -Achse, daß innerhalb der Basalebene $hk0$, $hk1$, ... keine diffuse Beugung auftritt, entsprechend einer nicht-konventionellen Auslöschungsbedingung.

(iv) die geometrische Form der diffusen Beugung entspricht daher näherungsweise einer halbkugelförmigen Intensitätsverteilung ober- und unterhalb der Basalebene, wobei sich die Übergänge als fließend erweisen.¹⁴⁷

¹⁴⁷eine exakt kugelförmige Intensitätsverteilung kann bereits dadurch ausgeschlossen werden, daß sich in den Elektronenbeugungsaufnahmen diffuse Beugung auf ellipsenförmigen Ortskurven beobachten lässt. Kugelschnitte

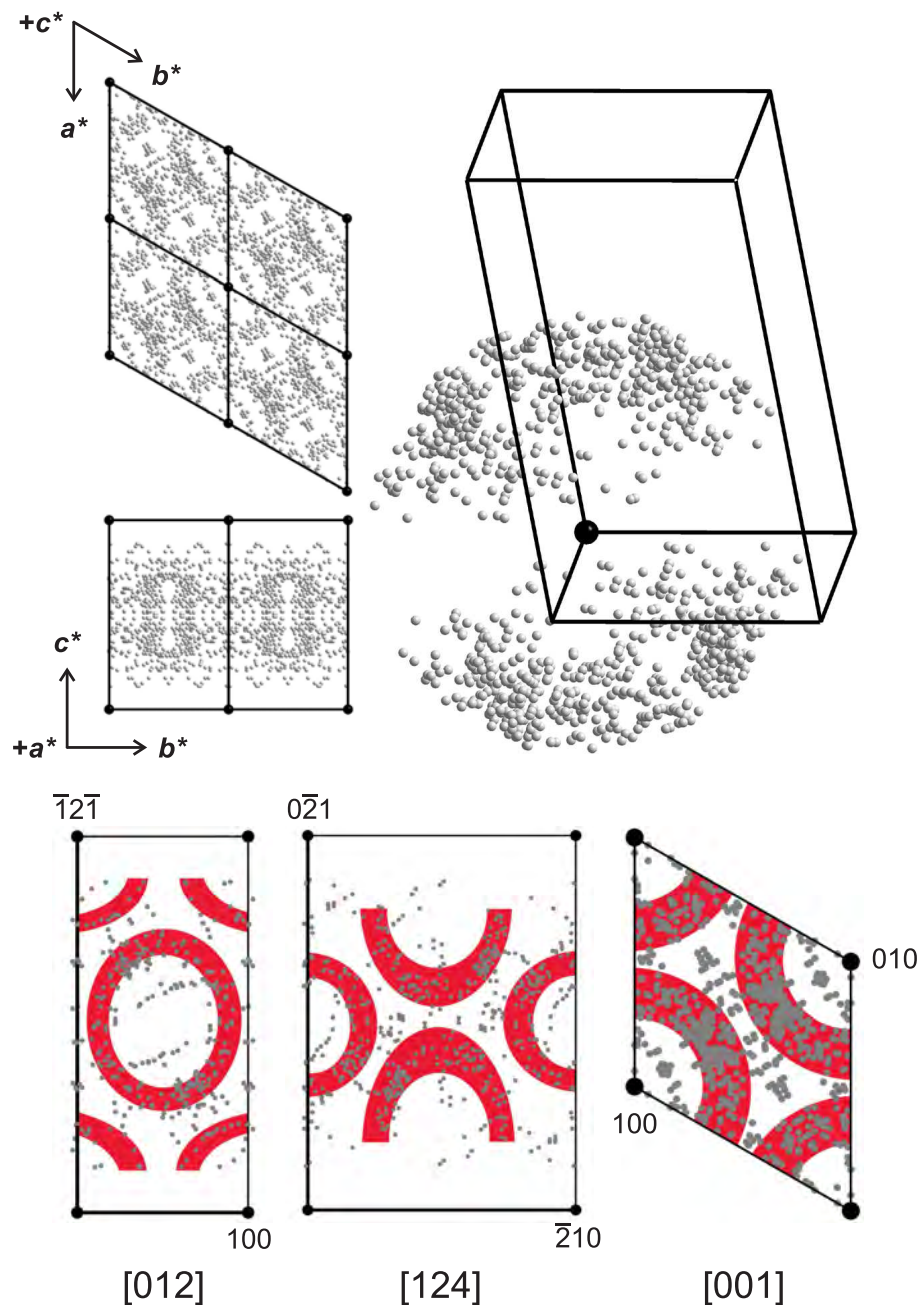


Abb. 281: Rekonstruktion der diffusen Beugungsintensität in zentralen Schnitten des reziproken Raumes für die Zonenachsenorientierungen $Z[124]$ und $Z[012]$ – Darstellung der Resultate: abgebildet sind Projektionen des reziproken Raumes entlang ausgezeichneter kristallographischer Richtungen ($[001]$, $[100]$, $[012]$, $[124]$) bzw. windschief dazu. Häufungsbereiche der diffusen Streuung sind rot unterlegt.

Rekonstruktion der räumlichen Verteilung diffuser Streuung aus Röntgenbeugungsdaten Unabhängig von der Rekonstruktion des räumlichen Verlaufs der diffusen Streuung aus Elektronenbeugungsaufnahmen wurde die Rekonstruktion aus Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen versucht. Die diffuse Streuung bei gleichzeitiger Verzwilligung der untersuchten Kristalle zeigen bereits einzelne Bildplatten (Abb. 282).

ergeben dagegen immer kreisförmige Schnittkurven; ellipsenförmige Schnittkurven wären im einfachsten Fall bei Zylinderschnitten zu erwarten.

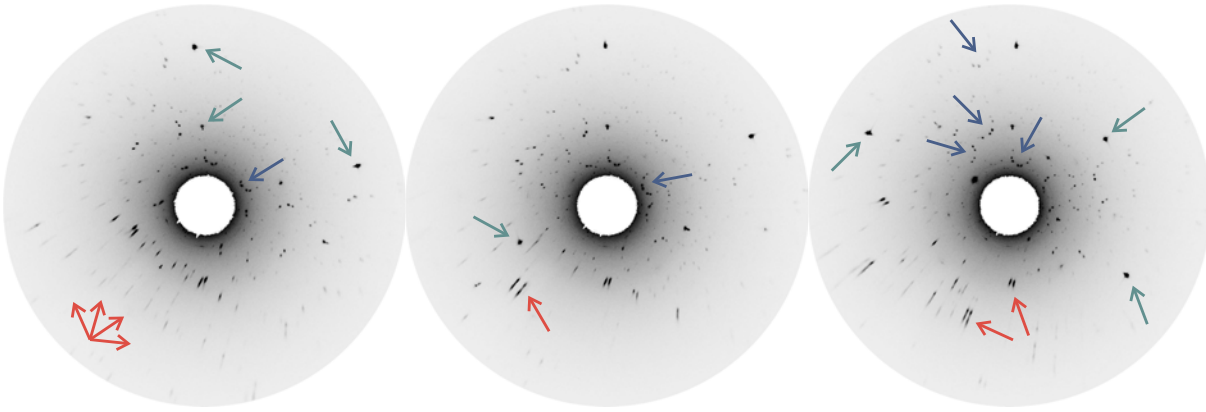


Abb. 282: Ausgewählte Bildplatten des IrZn₂ (Kristall diffus), die neben den *Bragg*-Reflexen der Basisstruktur (grüne Pfeile) auch solche einer Überstruktur mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a)$ -Metrik zeigen (strukturelle Korrespondenz zu racemisch verzwilligten Domänen; blaue Pfeile), sowie zusätzliche diffuse Anteile (rote Pfeile).

Abb. 283 zeigt hierbei den Kristall (diffus), bei dem die Ausordnung der diffusen Streuung in längs c^* verlaufende Streifen am deutlichsten zu beobachten ist.

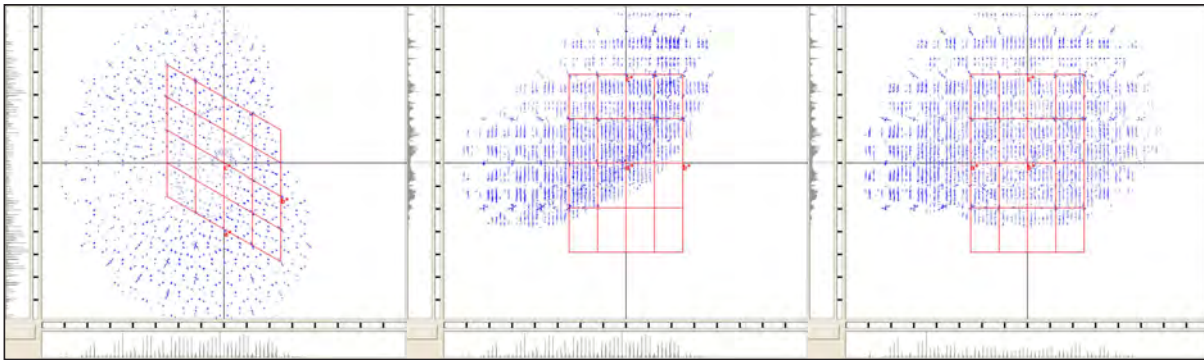


Abb. 283: Projektionen des reziproken Raumes des IrZn₂ entlang der reziproken Basisvektoren (diffus). Zu erkennen ist eine ausgeprägte diffuse Streuung in Form von eindimensionalen Streifen längs der c^* -Richtung, sowie das charakteristische Muster eines Zwillingskristalls aus enantiomorphen Domänen mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a)$ -Metrik. Im Detail variierende Resultate weiterer Kristalle zeigen die Abb. 284 und 285.

Derselben Probe entnommene Kristalle (*sfdta*) zeigen eine geringfügige Variation der diffusen Streuphänomene, wohingegen Kristalle, die aus einer zweiten, ähnlich hergestellten Probe (*swe07*) isoliert wurden, phänomenologisch von ersteren unterschieden werden können. Die Ergebnisse sind in Abb. 284 und 285 in Form von Projektionen des intensitätsgewichteten reziproken Raumes abgebildet. Die rot hervorgehobenen reziproken Gitter entsprechen jeweils der ω -artigen Basisstruktur des IrZn₂.

Im einzelnen werden folgende Beobachtungen gemacht:

- (i) *sfdtam* (Abb. 284 links): auffällig sind eine ausgeprägte Intensität der Basisstrukturreflexe, entsprechend einer Struktur der hexagonalen/trigonalen ω -Phase ($hP3$), die heterogene Intensitätsverteilung (lokale Variation der Intensitäten) der schwachen (überstrukturartigen) Reflexe und ferner ein Muster aus äquidistant verlaufenden diffusen Streifen (*streaks*) in Richtung der c^* -Achse, mit Auslöschungen in der Basalebene $hk0$ und in der Ebene $hk\frac{1}{2}$, sowie Vielfachen hiervon. Die längs c^* verlaufenden diffusen Streifen indizieren eine Stapelfehlordnung senkrecht dazu existierender Schichten, die den zuvor beschriebenen

Auslöschungen zufolge nicht völlig zufällig erfolgt, sondern eine konstante Translationsperiode aufweist.

- (ii) **sfdtam2** (Abb. 284 rechts): bemerkenswert sind die insgesamt schwächer ausgeprägte Ausordnung der Basisreflexe, bei ansonsten ähnlicher Phänomenologie wie für den Kristall **sfdtam** beobachtet. In der Projektion entlang c^* lässt sich ein kreisförmiges (d. h. in tangentialer Richtung erfolgendes) „Verschmieren“ der Reflexe erkennen, so daß auf einen gewissen Grad an Rotationsfehlordnung geschlossen werden kann (Texturierung; Übergang vom Einkristall mit einheitlicher Orientierung zum Polykristall mit vielfach unterschiedlich orientierten Domänen).
- (iii) **sfdtam2-2** (Abb. 285 links): im Beugungsverhalten ähnlich wie **sfdtam2**, aber mit stärker und deutlicher ausgeprägten „Überstruktur“reflexen.
- (iv) **swe07m** (Abb. 285 rechts): im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Kristallen, die sämtlich der Probe **sfdta** entstammten, zeigt sich hier eine gleichmäßige (homogene) Intensitätsverteilung zwischen Basis- und Überstrukturereflexen, sowie innerhalb der Überstrukturereflexe. Entlang der c^* -Achse beobachtet man eine Konzentration der Beugungsintensität auf *Bragg*-Orte in $1/3$ und $2/3$ (und Vielfachen davon) des reziproken c^* -Gitterparameters sowie in der $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Basalebene und allgemein einen hohen Grad an struktureller Ausordnung (keine Rotations- und Stapelfehlordnung, keine Reflexauslöschung in der Basalebene).

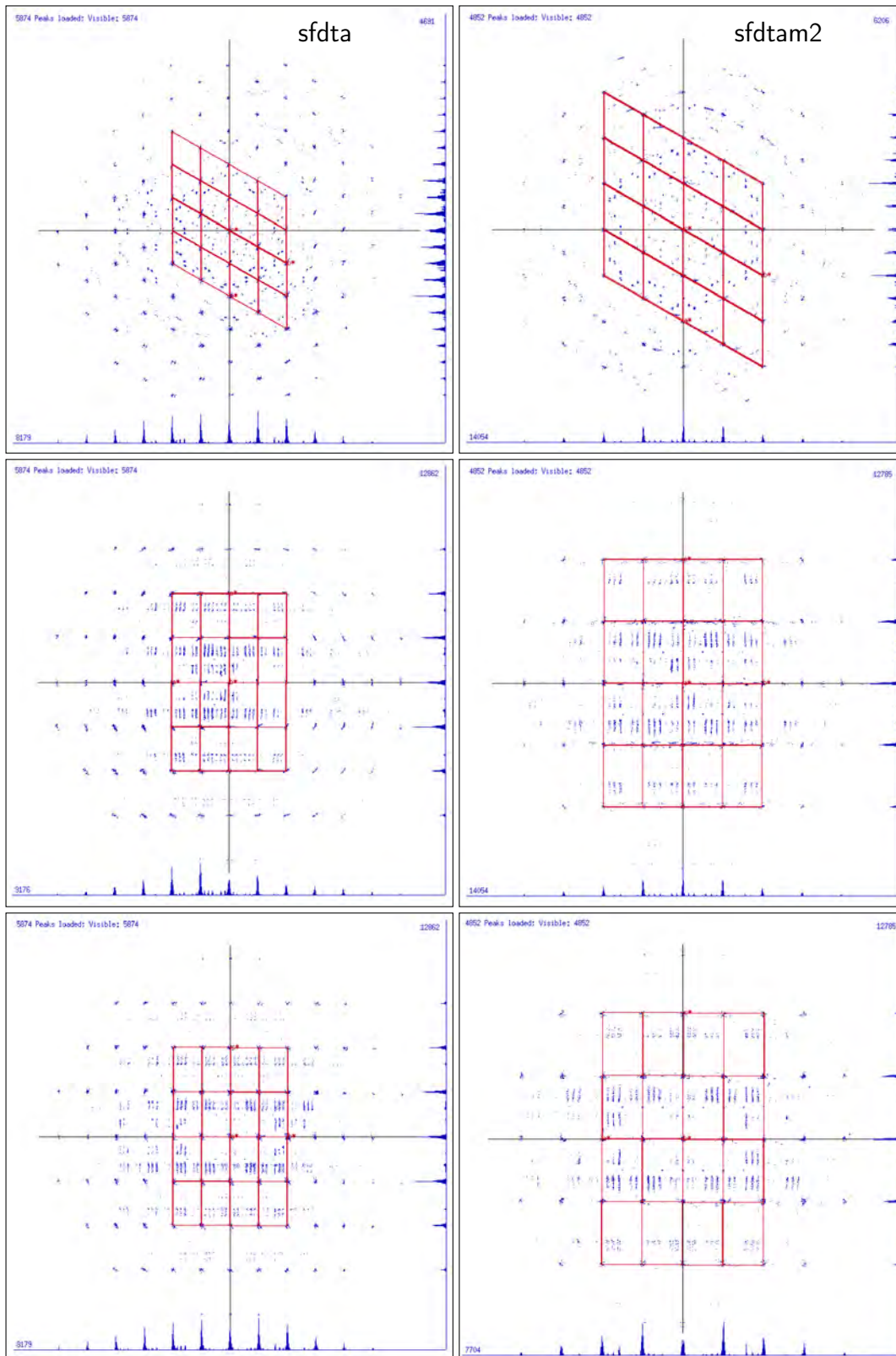


Abb. 284: Projektionen des reziproken Raumes ausgesuchter Kristalle des $\text{IrZn}_2 - \text{I}$ (Erläuterungen im Text).

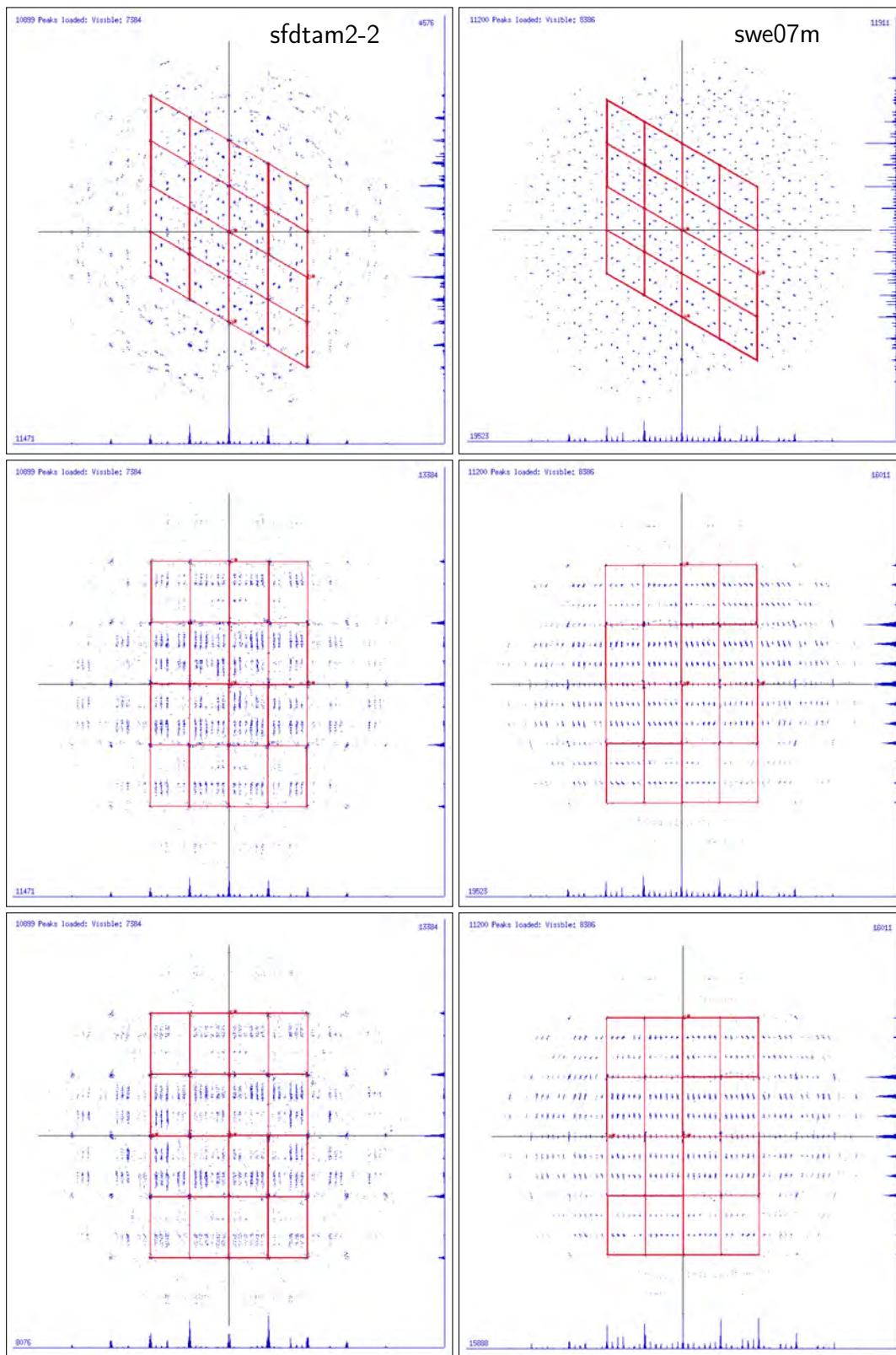


Abb. 285: Projektionen des reziproken Raumes ausgesuchter Kristalle des $\text{IrZn}_2 - \text{II}$ (Erläuterungen im Text).

Die beobachtete Auslöschung von Reflexen in der Probe mit diffuser Streuung ist im Einklang mit den Beobachtungen aus der Feinbereichselektronenbeugung. Dort konnte bei exakter Justierung auf die Zonenachse $[001]$, d. h. in der Schicht $hk0$ des reziproken Gitters keine diffuse Streuung beobachtet werden, während Aufnahmen entlang der nur leicht verkippten Zonenachse $[0112] \approx [001]$ deutliche strukturierte diffuse Streuung zeigten. Ein solcher Befund der Abwesenheit diffuser Streuung für ausgezeichnete Ebenen bedeutet, daß eine Projektion der Realstruktur entlang der exakten Zonenachsenorientierung im Mittel keine kurzreichweitige Modulation, z. B. der Lagenbesetzung, aufweist.^[837]

Das Auftreten von eindimensionalen Streifen aus diffuser Streuung kann durch eine Stapelfehlordnung gleichartiger Schichten erklärt werden. Alternativ hierzu ist auch ein Modell denkbar, in der es innerhalb der Schichten zu einer Modulation der Lagenbesetzungen kommt, und zwar ohne daß die Besetzungsmodulation benachbarter Schichten miteinander korreliert.^[837]

Für der Probe **sfda** entnommene Kristalle zeigen solche reziproken Schnitte, die mit ihrer Zonenachse senkrecht zu den längs c^* verlaufenden diffusen Streifen orientiert sind, in grober Näherung eine perlschnurförmige Intensitätsmodulation innerhalb der diffusen Streifen; mit einer graphisch abgeschätzten maximalen Periode von $\approx \frac{1}{20}$ einer reziproken Basisstrukturgitterkonstante c^* (nicht abgebildet). Damit ergibt sich im Realraum eine minimale Translationsperiodizität in c -Richtung von $\approx 20c$, für $c \approx 266$ pm also mehr als 5 nm.

Den aufgeführten Beobachtungen zufolge unterscheiden sich die Proben **sfda** und **swe07** qualitativ deutlich voneinander. Während in Kristalliten der Probe **sfda** diffuse Beugungsphänomene vorherrschen bzw. die Basisstruktur des IrZn_2 ($hP2$) dominierend erscheint, ist das charakteristische Merkmal des der Probe **swe07** entnommenen Einkristalls der hohe Grad an Ausordnung bei gleichzeitig vorliegender Zwillingsbildung (retikulär meroedrische Überlagerung zweier IrZn_3 -artiger Strukturen mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik).

Die fehlende Übereinstimmung der genannten Resultate mit der aus Elektronenbeugungsdaten rekonstruierten Verteilung der diffusen Beugung wird auf die allgemein bestehende Schwierigkeit zurückgeführt, schwache Anteile der diffusen Streuung in einem Beugungsexperiment zu bestimmen. Aus physikalischen und methodischen Gründen schneidet die Elektronenbeugung an dieser Stelle deutlich besser ab, als ein Röntgenbeugungsexperiment an einem Labordiffraktometersystem. Trotzdem ergeben die vorgestellten Rekonstruktionen mittels Elektronen- und Röntgenbeugungsdaten ein wechselseitig konsistentes Bild.

Modellstrukturunabhängige Simulation des dreidimensionalen Verlaufs der diffusen Streuung Den zuvor beschriebenen Methoden zur Rekonstruktion der räumlichen Verteilung der diffusen Streuung ist gemein, daß die Rekonstruktion punktweise diskret vorgenommen wird. Demgegenüber stehen Methoden, die versuchen, die diffuse Streuung durch eine kontinuierlich verlaufende, analytisch darstellbare Funktion anzunähern (siehe z. B. [839, 840]). Die zuvor gewonnenen Erkenntnisse dienen hierbei als Ausgangspunkt.

Von den in Abb. 284 und 285 gezeigten Projektionen des reziproken Raumes sind zunächst die parallel zur c^* -Richtung verlaufenden interessant. Entsprechende Auschnitte zeigt Abb. 286.

Der räumliche Verlauf der diffusen Streuung wird darin durch gitterartig angeordnete, sinusförmige Funktionen angenähert (rote Kurven), die entweder mit den Positionen sämtlicher Reflexe

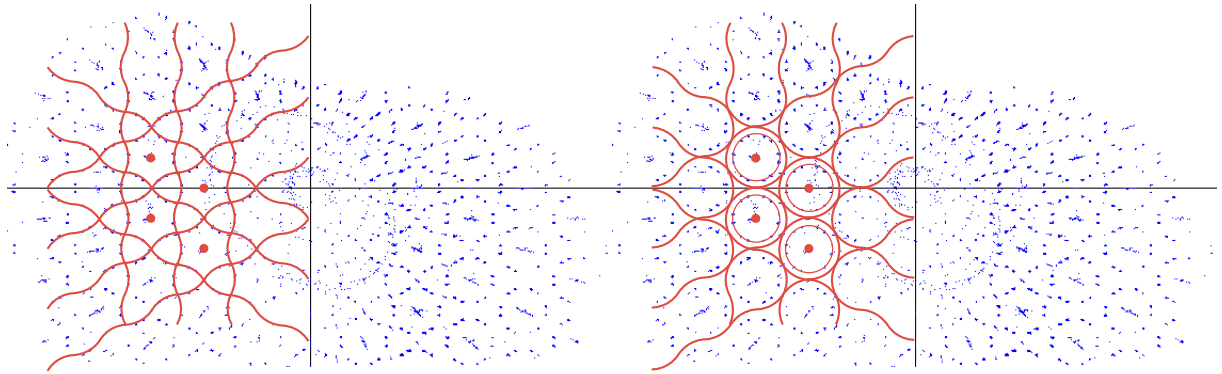


Abb. 286: Ausschnitte von Projektionen des reziproken Raumes des IrZn₂ (diffus) parallel zur c^* -Achse mit überlagerten Gittern aus sinusförmigen Funktionen.

(blaue Punkte), die separat vorliegenden Basisstruktureflecke (rote Punkte) ausgenommen, ko-
 inzidieren (Abb. 286 links), oder wirkungsbereichsartige Flächen um die Basisstruktureflecke
 voneinander separieren (Abb. 286 rechts). Die jeweils entstehenden Muster entsprechen Kagomé-
 Netzen aus „sphärischen“ Dreiecken und „hyperbolischen“ Sechsecken (Abb. 286 links) bzw. aus
 „hyperbolischen“ Dreiecken und „sphärischen“ Sechsecken (Abb. 286 rechts).

Der durch das letztgenannte Muster (Abb. 286 rechts) beschriebene Verlauf, lässt sich im Kon-
 turliniendiagramm einer Funktion vom Typ¹⁴⁸

$$f(h, k): \quad \cos 2\pi h + \cos 2\pi k + \cos 2\pi (h + k) - \sigma = 0 \quad (24.2.4)$$

wiedererkennen (Abb. 287 für den Fall $\sigma = -0,75$). Der Parameter σ entspricht jeweils einer
 ausgezeichneten Konturlinie (Isoflächenkonstante).

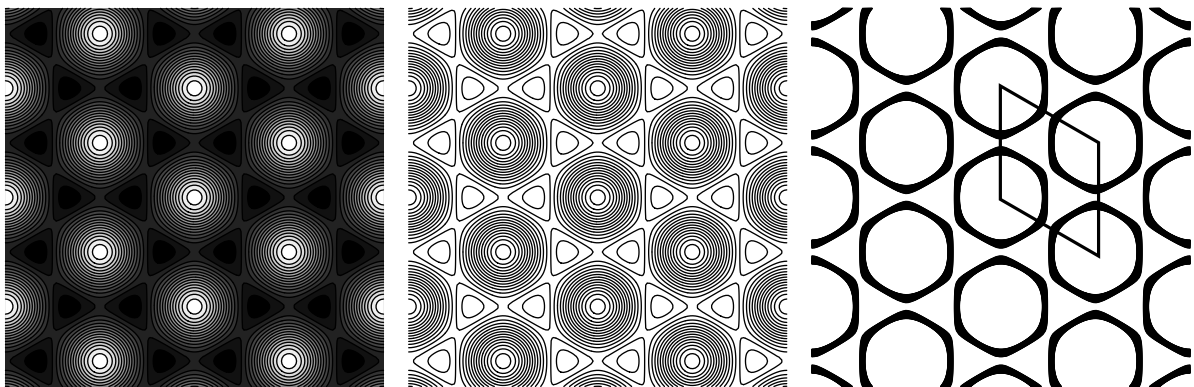


Abb. 287: Konturliniendiagramme der Funktion $\cos 2\pi h + \cos 2\pi k + \cos 2\pi (h + k) + 0,75 = 0$. Abgebildet sind
 Diagramme mit 15 äquidistanten Konturlinien (mitte und links), wobei auf der Grauskala dunkel(hell) hervor-
 gehobene Bereiche im negativen(positiven) z -Bereich verlaufen (links). Zusätzlich ist der Verlauf aller Konturlinien
 im Intervall $-0,2 \leq z \leq 0,2$ in Schritten von $\Delta z = 0,01$ gezeigt (rechts), welche annähernd den geometrischen Ort
 der diffusen Beugung in reziproken Schichten $h k 0$ des IrZn₂ markieren (eine Elementarmasche hervorgehoben).

In der Exponentialdarstellung

$$\frac{1}{2} e^{\pm 2\pi i h} + \frac{1}{2} e^{\pm 2\pi i k} + \frac{1}{2} e^{\pm 2\pi i (h+k)} + 0,75 = 0 \quad (24.2.5)$$

¹⁴⁸Die Schreibweise der Funktion entspricht der symmetrieadaptierten Darstellung in einem hexagonalen Ach-
 sensystem. Zur Darstellung innerhalb eines orthogonalen Achsensystem sind die Koordinatentransformationen
 $h' = h$ und $k' = \frac{1}{2} (-h + \sqrt{3} k)$ anzuwenden.

von Gl. (24.2.4) erkennt man die Verwandtschaft zur Strukturfaktorgleichung

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (24.2.6)$$

Funktionen dieser und verwandter Art beschreiben den räumlichen Verlauf der diffusen Streuung in Übergangsmetall-dichalkogeniden^[840] und gestatten die quantitative Rekonstruktion von Substitutionsfehlordnungsphänomenen in Clusterstrukturen.^[841, 842] Die Tatsache, daß ein definierter geometrischer Ort existiert, der den Verlauf maximaler diffuser Streuung markiert, ist hierbei gleichbedeutend mit der Existenz von Strukturmotiven spezifischer Art und Ausdehnung („Cluster“ im allgemeinsten Sinne).^[839] Mit $1T$ -VSe₂ ist zudem ein Übergangsdichalkogenid beschrieben,^[843] das als $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a)$ -Überstrukturvariante – metrisch und im phänomenologischen Beugungsverhalten dem IrZn₃ und dem IrZn₂ in seiner verzwilligten Form gleichend – aufgefasst werden kann.

Die beschriebene Beziehung zur Strukturfaktorgleichung ist seit den frühen Tagen der Strukturanalyse bekannt,^[844] und als Prinzip verallgemeinerbar (z. B. im Zusammenhang mit der Konstruktion entsprechender Funktionen zur Beschreibung von periodischen Minimalflächen in Festkörperstrukturen).^{[157]*}

Eine Beziehung besteht ferner zum *exponential scale*-Konzept von *Andersson* (Summation von Exponentialfunktionen als strukturerzeugendes Prinzip; siehe Abschnitt 8.5), zur Darstellung von zweidimensionalen Rotationen mittels komplexer Zahlen, sowie zur hexagonalen Gitterstruktur der *Eisenstein*-Zahlen (siehe Abschnitt A.2.5). Die *Eisenstein*-Zahlen

$$z = 3 + \omega = \sqrt{7} e^{-i\phi} \quad \text{und} \quad \bar{z} = 3 - \omega = \sqrt{7} e^{i\phi}, \quad (24.2.7)$$

mit $\omega = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{3}i)$ der Einheit der *Eisenstein*-Zahlen und $\phi = \cos^{-1}\left(\frac{5}{2\sqrt{7}}\right) \approx 19,107^\circ$, definieren zwei enantiomorphe hexagonale Untergitter vom Index 7, woraus sich eine zweidimensionale Funktion

$$\frac{1}{\sqrt{7}} \{e^{\pm ih} + e^{\pm ik} + e^{\pm i(h+k)}\} = 0 \leftrightarrow \frac{2}{\sqrt{7}} \left\{ \cos h + \cos k + \cos(h+k) \right\} = 0, \quad (24.2.8)$$

konstruieren lässt, die, in ähnlicher Weise wie Gl. (24.2.4), zur Beschreibung zweidimensional ausgedehnter diffuser Streuung genutzt werden kann.

Die in Gl. (24.2.4) vorgestellte Gleichung beschreibt, entsprechend ihrer Definition, den allgemeinen, zweidimensional hexagonalen Fall. Um den Verlauf der diffusen Streuung des IrZn₂ in drei Raumrichtungen zu beschreiben, muß eine Ergänzung um einen Term mit dem Index l vorgenommen werden, und zwar unter Berücksichtigung des im IrZn₂ anzutreffenden hexagonalen Achsenverhältnisses (mit $(c/a)^* = \frac{\sqrt{3}}{2}(c/a)^{-1}$):

$$c/a(\text{IrZn}_2) = \sqrt{3/8} \quad \Rightarrow \quad c^*/a^*(\text{IrZn}_2) = \sqrt{2}. \quad (24.2.9)$$

Behält man den Grundtyp der Funktion bei (zu dem es konzeptionell vielfältige Alternativen gibt; siehe unten), erhält man

$$f(h, k, l): \quad \kappa \left\{ \cos 2\pi \alpha h + \cos 2\pi \alpha k + \cos 2\pi \alpha (h+k) + \cos 2\pi (\gamma l - \nu) \right\} - \sigma = 0. \quad (24.2.10)$$

Der Parameter σ entspricht der Isoflächenkonstante, α und γ dienen der Anpassung an das experimentelle c/a -Verhältnis, ν erlaubt eine eventuelle Phasenverschiebung der Funktion in l -Richtung und κ stellt einen allgemeinen Vorfaktor dar, wie er sich in Gl. (24.2.8) aus strukturchemischen Überlegungen ergibt.

Ob die in Gl. (24.2.10) beschriebene Funktion die dreidimensionale Verteilung der diffusen Streuung beschreibt, und zwar in der Art, daß die durch sie beschriebene Isofläche mit $f(h, k, l) = 0$ in kontinuierlicher Weise die Lage der lokalen Maxima der diffusen Streuung und somit ihren Verlauf wiedergibt, soll im folgenden geprüft werden.¹⁴⁹

Um bei Kenntnis der Funktion zentrale Schnitte, zum Abgleich mit den experimentell erhaltenen Elektronenbeugungsaufnahmen, berechnen zu können, wurde dabei in folgender Weise verfahren: Den Ausgangspunkt bildet die Beschreibung der Funktion in einem dreidimensionalen, kartesischen Koordinatensystem. Dies ist insofern bedeutsam, als bei der Auswahl bzw. Konstruktion der Funktion eine vom isotropen, kubischen Fall abweichende Metrik und Symmetrie erst durch eine geeignete Transformation bzw. Anpassung der in die Funktion eingehenden Koordinatenbeschreibung erzeugt werden muß. Konkret bedeutet dies, daß die hexagonale Symmetrie mit dem passenden c/a -Verhältnis eine intrinsische Eigenschaft der Funktion darstellt, wodurch sich eine kompliziertere Koordinatenbeschreibung ergibt, als dies bei der üblicherweise bevorzugten, symmetrieadaptierten Darstellung der Fall wäre. Zusätzlich sind auch die hexagonalen Zonenachsenorientierungen in die entsprechenden Orientierungen des orthonormierten Achsensystem zu transformieren.

Zunächst sei aber das Vorgehen im isotropen, kubischen Fall beschrieben. Gegeben ist dann die Funktion in impliziter Darstellung, $f(x, y, z) = 0$, sowie die Zonenachsenorientierung des jeweiligen zentralen Schnittes bezüglich des orthonormierten Achsensystems, $Z[uvw] \cong Z[hkl]^*$, mit dem entsprechenden (reziproken) Richtungsvektor $\mathbf{n} = (h, k, l)^T$. Der Vektor \mathbf{n} ist der Normalenvektor der durch den Ursprung des Koordinatensystems verlaufenden Schnittebene, die durch die allgemeine Gleichung

$$g(x, y, z): \quad hx + ky + lz = 0 \quad (24.2.11)$$

beschrieben wird. Der räumliche Verlauf der diffusen Streuung entspricht dann der Schnittkurve der vorgegebenen Funktion mit der Ebene des zentralen Schnittes; die Schnittkurve ist hierbei der geometrische Ort aller Punkte für die $f(x, y, z) = g(x, y, z)$ gilt.

Zur praktischen Berechnung der zentralen Schnitte mittels **Mathematica** sind einige weitere Anpassungen notwendig. Das Ziel besteht darin beide in impliziter Darstellung angegebenen Funktionen $f(x, y, z)$ und $g(x, y, z)$ so im Raum zu drehen, daß der rotierte Normalenvektor mit der z -Achse des Koordinatensystem zusammenfällt: $\mathbf{n}' = (0, 0, 1)^T$. Dies entspricht einer Drehung der Schnittebene um zwei orthogonale Achsen. Zunächst erfolgt eine Drehung um den Winkel $-\theta$ um die z -Achse, anschließend erfolgt eine Drehung um die y -Achse um einen Winkel $-\phi$. Die Winkel bestimmen sich aus den Komponenten des Normalenvektors zu

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2}} \right) \quad \text{und} \quad \phi = \cos^{-1} \left(\frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \right). \quad (24.2.12)$$

¹⁴⁹Die Betonung der lokalen Maxima vernachlässigt strenggenommen, daß die diffuse Streuung um jedes Maximum auch eine laterale Ausdehnung besitzt, in der die Intensität der gebeugten Strahlung auf den Untergrundwert abfällt, so daß die entsprechende Isofläche eine endliche „Dicke“ haben müsste.

Die Rotationsmatrizen sind dann

$$\mathbf{R}_z = \begin{pmatrix} \cos \bar{\theta} & -\sin \bar{\theta} & 0 \\ \sin \bar{\theta} & \cos \bar{\theta} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ und } \mathbf{R}_y = \begin{pmatrix} \cos \bar{\phi} & 0 & \sin \bar{\phi} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \bar{\phi} & 0 & \cos \bar{\phi} \end{pmatrix}, \quad (24.2.13)$$

wobei jeweils die negativen Winkel (symbolisiert durch überstrichene Symbole), entsprechend einer Drehung im Uhrzeigersinn, eingesetzt sind. Daraus erhält man die Transformationsmatrix $\mathbf{T} = (\mathbf{R}_y \mathbf{R}_z)^{-1}$ (die rechts stehende Matrix wird zuerst angewandt), die mit einem allgemeinen Koordinatenvektor $\mathbf{q} = (x, y, z)^T$ multipliziert die transformierten Koordinaten ergibt, $(x', y', z')^T = \mathbf{T} \cdot \mathbf{q}$, die man anstelle der Ausgangskordinaten in die Funktion $f(x, y, z)$ einsetzt.

Die Prüfung des beschriebenen Verfahrens erfolgte für fünf vorgegebene Orientierungen $Z[100]$, $Z[110]$, $Z[111]$, $Z[012]$ und $Z[013]$ und für die Funktion

$$f(x, y, z): \quad \cos \pi x + \cos \pi y + \cos \pi z - 3 \cos \pi x \cdot \cos \pi y \cdot \cos \pi z = 0, \quad (24.2.14)$$

die topologisch der kubischen P -Minimalfläche entspricht^[845] (Abb. 288; siehe auch Abb. 2 in [838] sowie Abb. 3 in [846]). In ähnlicher Weise lassen sich die Ortskurven weiterer Phasen mit kubischer Symmetrie modellieren, z. B. für Strukturen, die sich von der kubisch flächenzentrierten Kugelpackung ableiten,^[842, 847] oder solche, die auf dem NaCl-, CsCl- oder ZnS-Typ basieren.^[838, 841, 846]

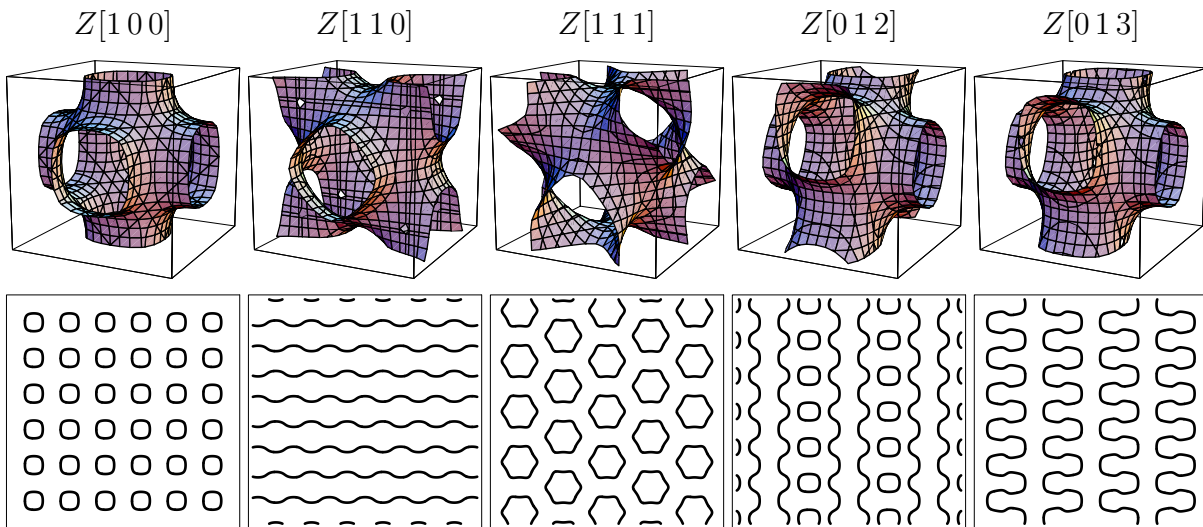


Abb. 288: Berechnung des räumlichen Verlaufs der diffusen Beugung in zentralen Schnitten des Na_3BiO_4 als *proof-of-principle* des im Text vorgestellten Verfahrens. Abgebildet sind die jeweiligen Zonenachsenorientierungen, die rotierte Form der zur Beschreibung der diffusen Beugung verwendeten Fläche, sowie daraus berechnete Schnitte, die exakt mit den in der Literatur berichteten^[845] übereinstimmen.

Nachdem eine praktisch anwendbare Methode zur Berechnung und Darstellung der zentralen Schnitte vorliegt, und die vorzunehmenden Anpassungen an den Fall einer hexagonalen Struktur im Prinzip bekannt sind, besteht die verbleibende Herausforderung darin, die Funktion zu finden, die den experimentell beobachteten Verlauf der diffusen Beugung bestmöglich beschreibt. Wie an anderer Stelle bereits erwähnt, entspricht das Problem einem *tomographischen* Verfahren, nämlich aus einer begrenzten Anzahl an unterschiedlich orientierten zentralen Schnitten eines Objektes dessen dreidimensionale Form abzuleiten. Sofern man Rückschlüsse auf die ungefähre Form ziehen kann, gelingt möglicherweise eine Modellierung der Form anhand vergleichsweise

einfacher mathematischer Funktionen, denn in vielen Fällen folgt die räumliche Verteilung der diffusen Beugung einer Substanz einer bekannten mathematischen Minimalfläche hoher Symmetrie, das Symmetrieprinzip gilt auch hier. Außerdem bestehen in der Regel enge kristallographische Beziehungen der diffusen Beugung z. B. zu speziellen Gittervektoren, zur Fouriersumation über wenige, spezielle Strukturfaktoren oder zur elektronischen Struktur der Phase, die ihren Ausdruck in der Form der *Fermi*-Fläche findet.

Bemerkenswerterweise folgt die in Gl. (24.2.10) vorgestellte Funktion diesem Zusammenhang, wie sich durch einen Vergleich der folgenden Abb. 289 und 290 mit Abb. 305 zeigen lässt.

Zur nachfolgenden Berechnung der Schnitte wird die in Gl. (24.2.10) vorgestellte Funktion in einer angepassten Schreibweise verwendet:

$$\kappa \left\{ \cos(2\pi \alpha h) + \cos(2\pi \alpha k) + \cos(2\pi \alpha(h+k)) + \cos(2\pi \gamma l) - \sigma \right\} = 0. \quad (24.2.15)$$

Die Skalierungsfaktoren bzw. Normierungsfaktoren sind durch $\kappa = \frac{2}{\sqrt{7}}$ bzw. $\alpha = \frac{2}{\sqrt{3}}$ und $\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}}$ gegeben, als Isoflächenkonstante wurde $\sigma = -0,75$ gewählt (vgl. Abb. 287) und zur Auftragung innerhalb eines *nicht* der hexagonalen Symmetrie angepassten, kartesischen Koordinatensystems sind die Ersetzungen $h \rightarrow x$, $k \rightarrow -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y$, sowie $l \rightarrow z$ vorzunehmen.

Abbildungen der Funktion aus Gl. (24.2.15) zeigen die Abbildungen Abb. 289 und 290.

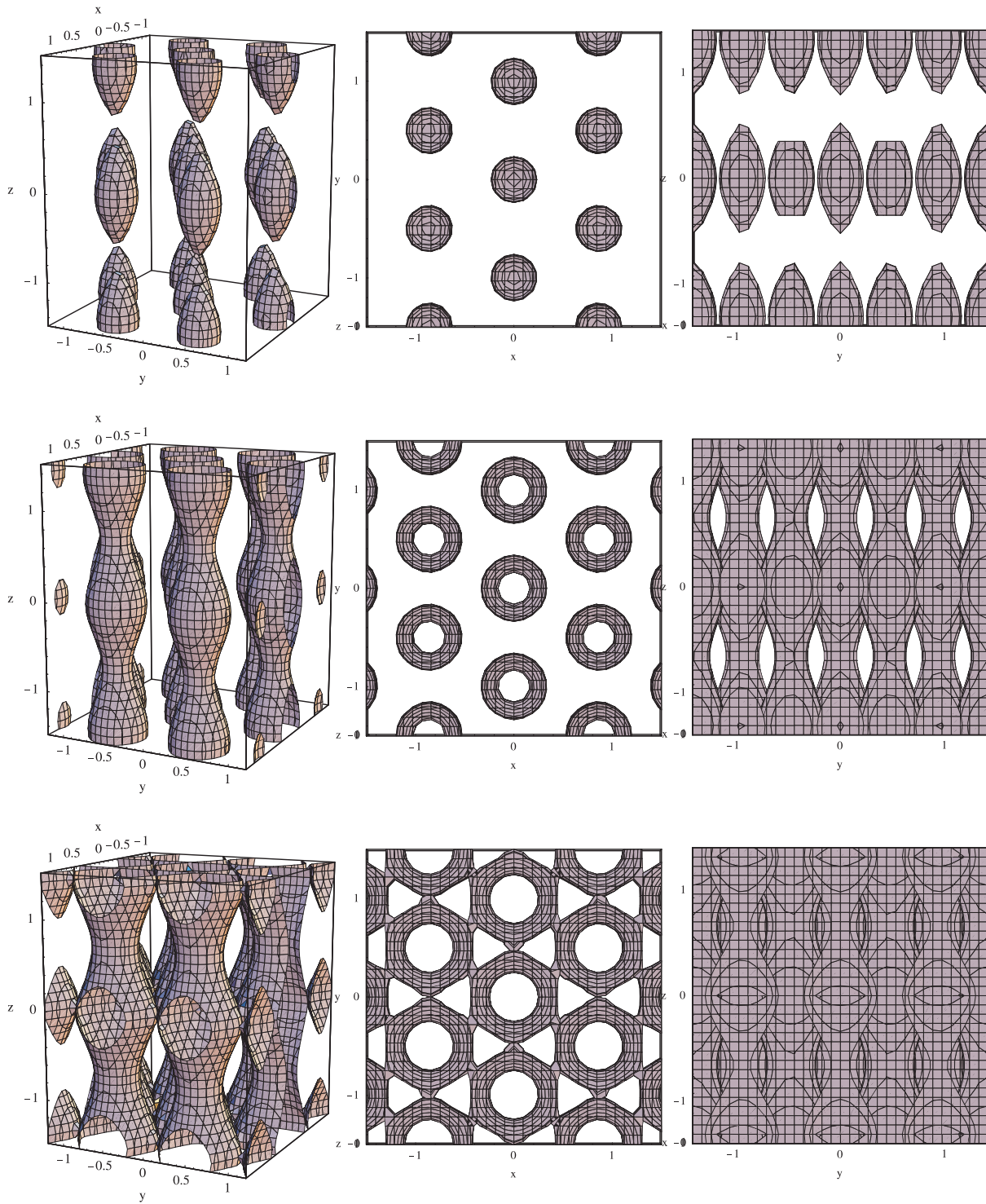


Abb. 289: Darstellung der in Gl. (24.2.15) definierten Funktion entlang der Richtungen $[421]_{on}$, $[001]_{on} \cong \mathbf{c}_h^*$ und $[100]_{on} \cong \mathbf{a}_h^*$ (von links nach rechts) und für die Isoflächenkonstanten $\sigma = 2,2$, $\sigma = 1,0$ und $\sigma = 0,0$ (von oben nach unten). Erläuterungen im Text.

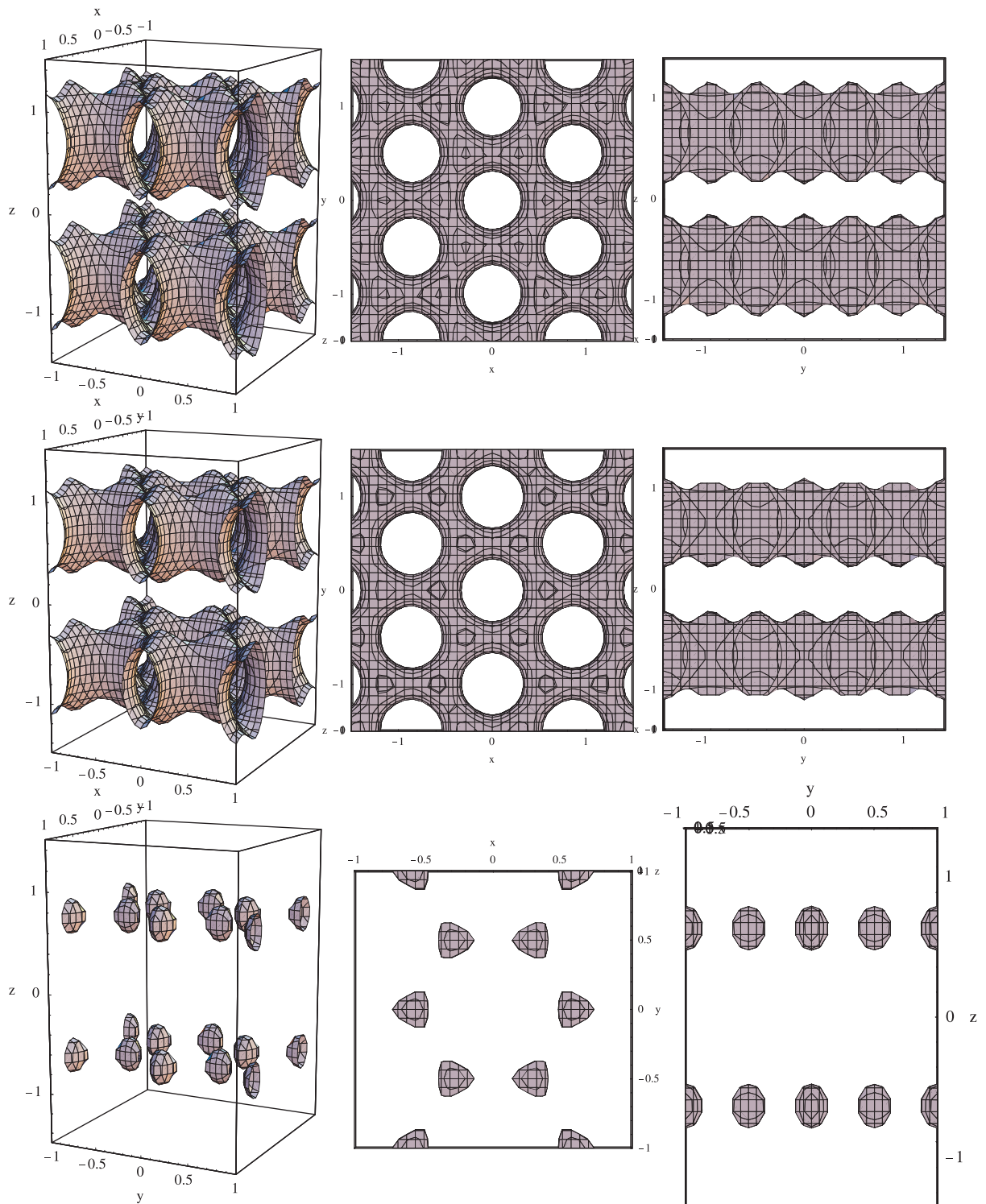


Abb. 290: Darstellung der in Gl. (24.2.15) definierten Funktion entlang der Richtungen $[421]_{on}$, $[001]_{on} \cong \mathbf{c}_h^*$ und $[100]_{on} \cong \mathbf{a}_h^*$ (von links nach rechts) und für die Isoflächenkonstanten $\sigma = -0,75$, $\sigma = -1,0$ und $\sigma = -2,2$ (von oben nach unten). Erläuterungen im Text.

Für $\sigma = 2,2$ entspricht die Funktion einer hexagonal primitiven Packung von längs der \mathbf{c}^* -Achse elongierten Ellipsoiden (entsprechend dem hexagonalen Achsenverhältnis $c^*/a^* = \sqrt{2}$). Anhand der Projektionen längs der \mathbf{c}^* - bzw. \mathbf{a}^* -Achse lässt sich die korrekte Translationsperiodizität der Funktion überprüfen: für a^* normiert gleich Eins findet man $c^* = \sqrt{2} \approx 1,414$. Für $\sigma = 1,0$ sind die Ellipsoide längs der \mathbf{c}^* -Achse miteinander zu zylindrischen Labyrinthen verschmolzen, und für $\sigma = 0,0$ setzt sich der Verschmelzungsprozeß auch in der $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Ebene fort. Für $\sigma = -0,75$ und $\sigma = -1,0$ ist die Verschmelzung der anfänglichen Ellipsoide nur noch auf die $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Ebene beschränkt, für $\sigma = -2,2$ beobachtet man schließlich die primitive Packung von Honigwabennetzen (nun mit einem hexagonalen Achsenverhältnis von $\sqrt{2}/2 = 1/\sqrt{2} \approx 0,707$), die sich aus kleineren Ellipsoiden zusammensetzen. Die anfängliche Schicht aus Ellipsoiden ($\sigma = +2,2$) entspricht in einer Beschreibung als AlB₂-verwandte Struktur den Al-Atomen, die in der \mathbf{ab} -Ebene ein hexagonal dichtest gepacktes 3⁶-Netz ausbilden. Demgegenüber bilden die Ellipsoide im Endzustand der kontinuierlichen Transformation ($\sigma = -2,2$) den B-Atomen des AlB₂, die in der \mathbf{ab} -Ebene ausgebildeten 3⁶-Netze sind dual zu denen des Al.

Um die Schnitte der auf diese Weise definierten Funktion für die jeweiligen Zonenachsenorientierungen berechnen zu können, müssen diese zunächst in reziproke Richtungen transformiert werden. Dies geschieht unter Zuhilfenahme des metrischen Tensors gemäß

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_h^* = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{8} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_h. \quad (24.2.16)$$

Die Richtungen im orthonormierten Achsensystem ergeben sich dann aus den jeweiligen Richtungsvektoren

$$u \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + v \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} + w \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sqrt{\frac{3}{8}} \end{pmatrix} \cong h \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 \end{pmatrix} + k \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2}{\sqrt{3}} \\ 0 \end{pmatrix} + l \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sqrt{\frac{8}{3}} \end{pmatrix}. \quad (24.2.17)$$

Die auf diese Weise bestimmten äquivalenten Richtungen sind im folgenden gegenübergestellt (Λ_h = hexagonales Gitter im Realraum, Λ_h^* = hexagonales Gitter im reziproken Raum, Λ_{on} = orthonormiertes Gitter):

Λ_h	Λ_{on}	Λ_h^*
$[001]_h$	$[001]_{on}$	$[001]_h^*$
$[011]_h$	$[-2, 2\sqrt{3}, \sqrt{6}]_{on}$	$[\bar{4}83]_h^*$
$[012]_h$	$[-1, \sqrt{3}, \sqrt{6}]_{on}$	$[\bar{2}43]_h^*$
$[0112]_h$	$[-1, \sqrt{3}, 6\sqrt{6}]_{on}$	$[\bar{1}29]_h^*$
$[122]_h$	$[0, 2\sqrt{3}, \sqrt{6}]_{on}$	$[021]_h^*$
$[124]_h$	$[0, \sqrt{3}, \sqrt{6}]_{on}$	$[011]_h^*$
$[125]_h$	$[0, 4\sqrt{3}, 5\sqrt{6}]_{on}$	$[045]_h^*$

Die Berechnung der Schnitte erfolgte mit Hilfe des Mathematica Computeralgebrasystems, die Ergebnisse sind in Abb. 291 und 292 den jeweiligen Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen gegenübergestellt. Für die im einzelnen benannten Zonenachsenorientierungen wurde jeweils das

Konturliniendiagramm der entsprechend rotierten Funktion aus Gl. (24.2.15) berechnet. Gezeigt sind zunächst jeweils zwölf, zwischen den Extremwerten der Funktion gleichverteilte Konturlinien, mit Schattierung von dunkelgrauen (negative Werte) zu hellgrauen (positive Werte) Flächen, sowie ein daraus extrahiertes Konturliniendiagramm, in dem nur jeweils die Bereiche hervorgehoben sind, die in der Elektronenbeugung dem geometrischen Ort der *Bragg*-Reflexe bzw. der diffusen Streuung maximaler Intensität entsprechen (im einzelnen und in allen Fällen gleich sind dies die Konturlinien mit $z = 3,55, 3,5, 3,4, 3,3, 3,2, 0, -0,05, -0,1, -0,15, -0,2, -0,25, -0,3$).

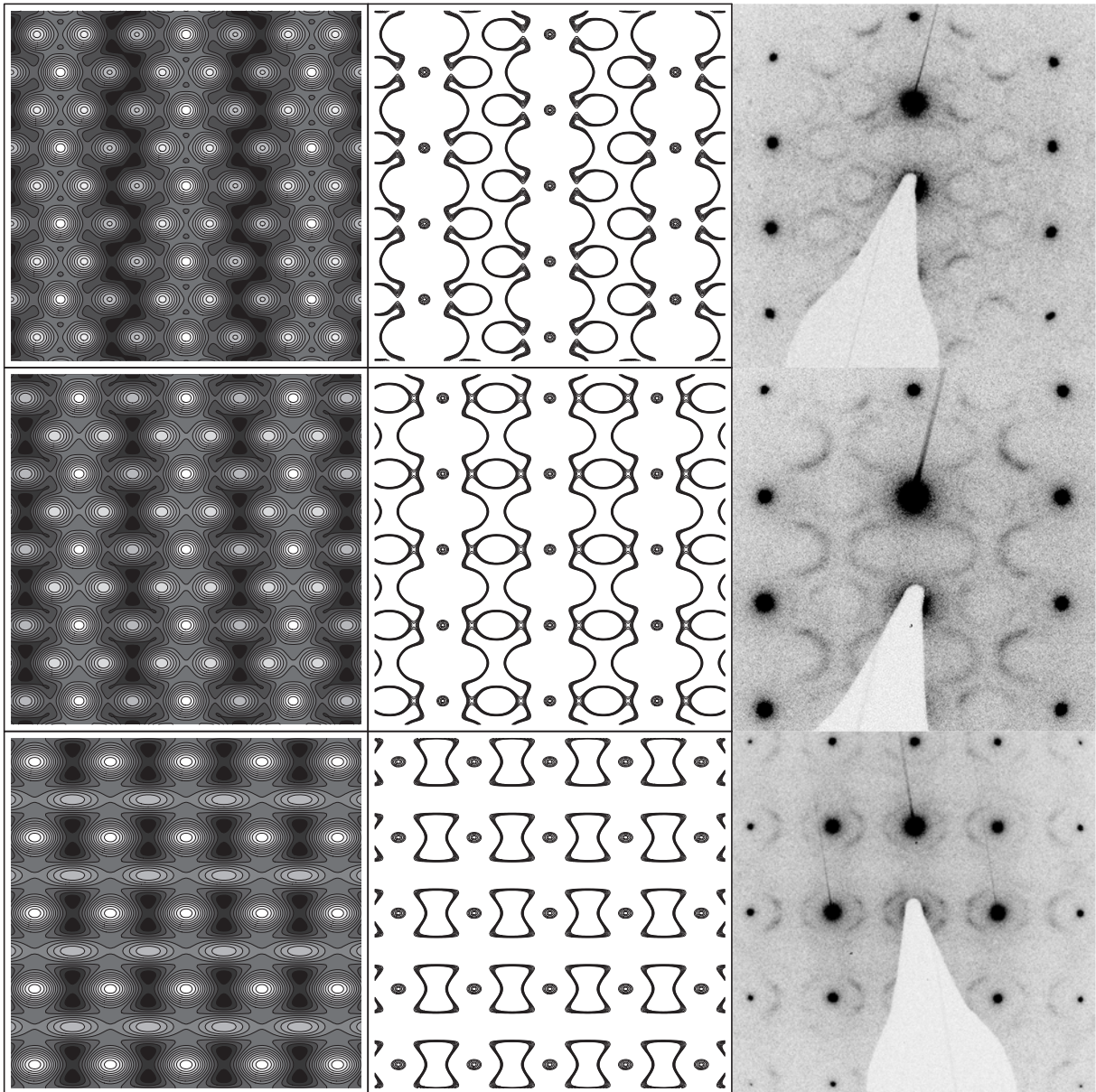


Abb. 291: Konturliniendiagramme der in Gl. (24.2.15) definierten Funktion und ihre Gegenüberstellung mit Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen. Von oben nach unten sind die Zonenachsenorientierungen $[1\ 2\ 5]$, $1\ 2\ 4$ und $1\ 2\ 2$ gezeigt. Weitere Erläuterungen im Text.

In allen Fällen außer für die Zonenachsenorientierung $[0\ 1\ 12]$ kann eine gute Übereinstimmung mit den Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen festgestellt werden, wobei sich die allgemein geringe Intensität der darin abgebildeten diffusen Streuung als größtes Hindernis für einen Vergleich aller Merkmale der berechneten Schnittkurven erweist. Die Abweichung kann damit begründet werden, daß die Zonenachse $[0\ 1\ 12]$ nur leicht gegenüber der Richtung $[0\ 0\ 1]$ verkippt

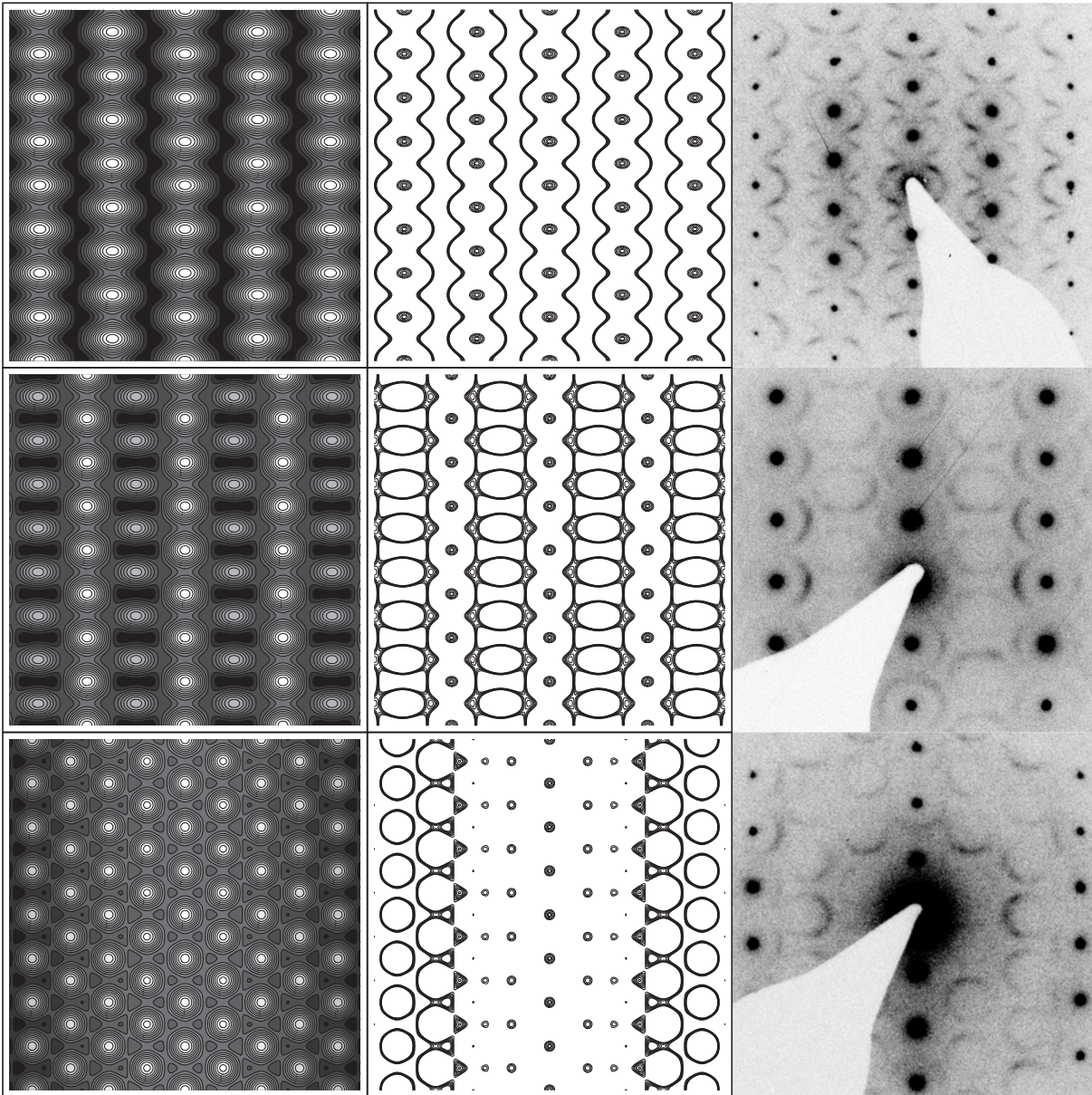


Abb. 292: Konturliniendiagramme der in Gl. (24.2.15) definierten Funktion und ihre Gegenüberstellung mit Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen. Von oben nach unten sind die Zonenachsenorientierungen $[0\ 1\ 1]$, $0\ 1\ 2$ und $0\ 1\ 12$ gezeigt. Weitere Erläuterungen im Text.

ist, und es in diesem Fall empfindlich von der Wahl der Isoflächenkonstante abhängt, ob und aus welcher Weise die Funktion die senkrecht zur Zonenachse verlaufende reziproke Ebene schneidet, d. h. ob und auf welche Weise die Schnittkurve den Verlauf der diffusen Streuung beschreibt.

Eine denkbare Feinanpassung der zur Berechnung der Schnitte verwendeten Funktion erscheint aufgrund der angeführten Gründe nicht sinnvoll, zumindest solange keine besseren experimentellen Daten zum Verlauf der diffusen Streuung vorhanden sind.

Blickt man auf die kontinuierliche Veränderung der in Gl. (24.2.15) definierten Funktion mit dem jeweiligen Wert der Isoflächenkonstante, so fällt auf, daß während für die Extremwerte $\sigma = \pm 2,2$ Teilstrukturen des AlB_2 beobachtet werden, beschreibt die kontinuierliche Funktion, die man für eine Isoflächenkonstante von $\sigma = 0,75$ erhält, in guter Näherung den geometrischen Ort der maximalen Intensität der diffusen Streuung.

Abschließend sei gesagt, daß das genannte Konzept in vielerlei Hinsicht Gemeinsamkeiten zur *exponential scale*-Methode zur Modellierung von Strukturen aufweist. So repräsentiert die Funktion

$$f(x, y, z): 10^{\pm \cos\left\{2\pi\left(\pm\frac{x}{2} + \frac{y}{2\sqrt{3}} \pm \gamma z\right)\right\}} + 10^{\pm \cos\left\{2\pi\left(-\frac{y}{\sqrt{3}} \pm \gamma z\right)\right\}} - \sigma = 0 \quad (24.2.18)$$

eine dreidimensionale Variante zu der in Gl. (24.2.4) definierten Funktion und eine Alternative zur Funktion aus Gl. (24.2.10). Zwölf Exponentialfunktionen, deren Argument jeweils als trigonometrische Funktion der Flächenvektoren $\left(\pm\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, \pm\gamma\right)$ bzw. $\left(0, -\frac{1}{\sqrt{3}}, \pm\gamma\right)$ einer trigonalen Bipyramide gegeben ist,¹⁵⁰ bilden darin die Summanden, die als Summe einen konstanten Wert annehmen, den der Isoflächenkonstante σ . Die zusätzliche Konstante γ in den Flächenvektoren gestattet die Anpassung der Funktion an unterschiedliche hexagonale Achsenverhältnisse c/a . Abb. 293 zeigt die in Gl. (24.2.18) definierte Funktion für unterschiedliche Werte der Isoflächenkonstante.

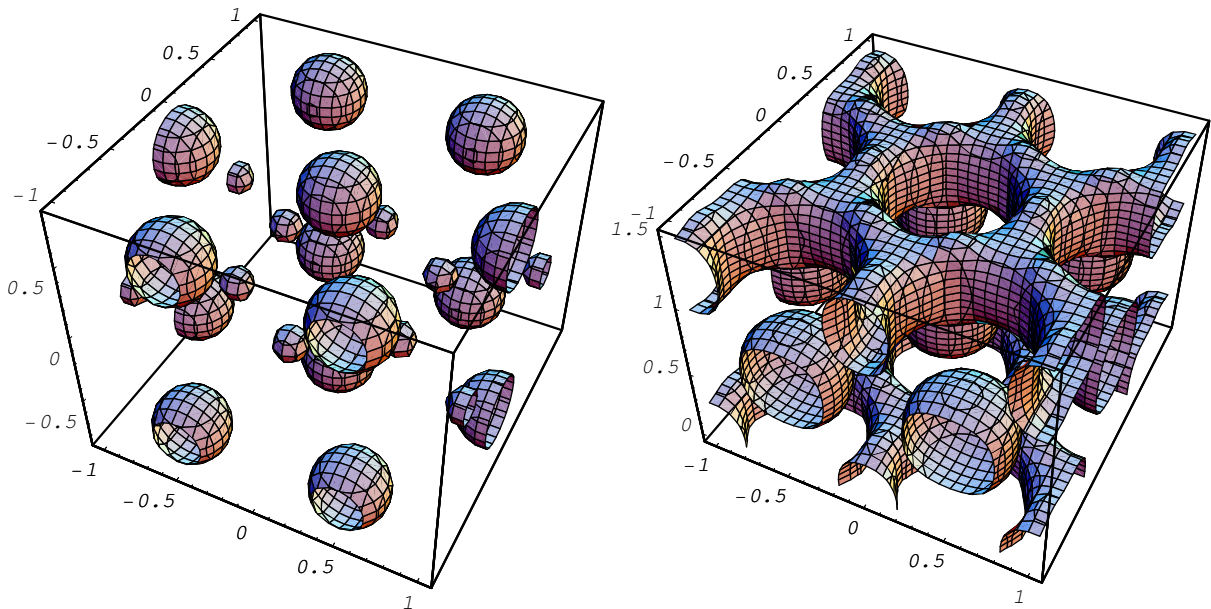


Abb. 293: Konturliniendarstellung der in Gl. (24.2.18) definierten Funktion für eine hexagonale AlB_2 -artige Struktur mit $\kappa = 0,41$ und den Isoflächenkonstanten $\sigma = 23$ (links; separierte, kugelförmige Flächen für Al- und B-artige Lagen) bzw. $\sigma = 31$ (rechts; separierte, kugelförmige Flächen für Al-artige Lagen, kondensierte Labyrinthstruktur für B-artige Lagen). Man beachte die unterschiedliche Skalierung in z -Richtung.

¹⁵⁰Die Flächenvektoren einer trigonalen Bipyramide spannen ein trigonales Prisma auf. Die Kantenlänge der dreieckigen Basisflächen verhalten sich hierbei zur Höhe des trigonalen Prismas wie $1 : 2\gamma$.

Modellstrukturbasierte Simulation diffuser Streuung in der $\mathbf{a}^\mathbf{b}^*$ -Ebene des reziproken Raumes* Das Auftreten strukturierter diffuser Streuung im reziproken Raum impliziert immer das Vorhandensein kurzreichweitiger Ordnungsphänomene in der Realstruktur. Im Falle binärer Phasen kann eine strukturelle Ausdifferenzierung in der Weise erfolgen, daß gleichartige Punktlagen in einer Struktur variabel einmal durch die eine und einmal durch die andere Komponente besetzt werden, je nachdem welche Anordnung sich lokal als die energetisch vorteilhafteste erweist. Die lokale Ausordnung folgt hierbei keinesfalls zufällig, denn dies würde nur zu einem allgemeinen diffusen Hintergrund im Beugungsbild beitragen, sondern ist als Ausdruck kristallchemischer Gesetzmäßigkeiten zu verstehen (Radienverhältnisse, die Anlaß zu geometrischer Frustration geben; Ladungsverteilungen mit inkommensurabler Translationsperiode und vieles mehr).

Kennt man einige grundlegende strukturelle Merkmale der Substanz, an welcher die diffusen Beugungsphänomene beobachtet werden, sowie die wesentlichen kristallchemischen Wechselwirkungsmechanismen, dann ist eine Simulation der diffusen Streuung anhand einfacher Modellstrukturen möglich; siehe z. B. [338] und weitere Arbeiten von *Welberry* und *Withers*.^[339–344]

Die Simulation der diffusen Streuung erfolgte dann, nach der in Abschnitt 8.6 im Detail erläuterten Methode, durch schnelle Fouriertransformation schematischer Punktraster. Trotz ihrer Einfachheit enthalten die verwendeten Punktraster im optimalen Fall alle wesentlichen, die Realstruktur charakterisierenden Merkmale; das sind vor allem Informationen über vorhandene, üblicherweise auf endliche Domänen beschränkte Translationsperiodizitäten, sowie die daraus resultierenden räumlichen Korrelationen unterschiedlicher Domänen. Abb. 294 zeigt den einfachsten Fall einer hexagonalen Modellstruktur¹⁵¹.

Der Nutzen optischer Transformationen respektive der im Prinzip äquivalenten elektronischen Fouriertransformation von Punktrastern (Masken) liegt in der Unmittelbarkeit ihrer Interpretation begründet, die es gestattet, Ideen zum Aufbau einer komplexen Kristallstruktur auf einem sehr direkten Wege zu prüfen, und zwar anhand des auf der Grundlage des angenommenen Strukturmodells berechneten Beugungsmusters. Der wahre Vorteil der Methode zeigt sich vor allem dann, wenn die Entwicklung eines translationsperiodischen Strukturmodells zu schwierig, zu aufwendig oder schlichtweg unmöglich ist (z. B. im Falle quasiperiodischer Strukturen; siehe z. B. [340, 342]). So wäre es im Fall des IrZn_3 extrem aufwendig ein atomistisches Strukturmodell einer kommensurablen Dreiecksdomänenstruktur zu entwickeln, zumal längst nicht alle strukturellen Fragen, z. B. zur Struktur der Domänenwände, auf Basis der zur Zeit verfügbaren experimentellen Daten zu klären sind, obwohl dies eine der Grundvoraussetzungen für jede realistische Modellbildung darstellte. Glücklicherweise sind solche, ins Einzelne gehende Informationen zur Simulation eines „realistischen“ Beugungsbildes nur bedingt vonnöten, insofern es im wesentlichen ausreicht, solange als in einem vereinfachten und infolge des Abstraktionsprozesses stark schematisierten Strukturmodell alle charakteristischen Längenskalen erhalten bleiben. Dabei handelt es sich im Prinzip um die einzige unabdingbare Voraussetzung, die erfüllt sein muß.

Das der Simulation zugrundeliegende Punktraster kann dabei (i) rein nach schematischen Gesichtspunkten erzeugt werden, (ii) Ergebnis eines zufallsgesteuerten Auswahlprozesses sein, oder

¹⁵¹Die abgebildeten Punktraster zeigen jeweils nur ein Viertel der zur Fouriertransformation verwendeten Modellstrukturen. Die abgebildeten Fouriertransformationen sind im Anschluß an den FFT-Prozess einer elektronischen Bildbearbeitung unterzogen und dabei kontrastverstärkt, wiederholt geglättet und in ihren Helligkeitswerten angepasst worden.

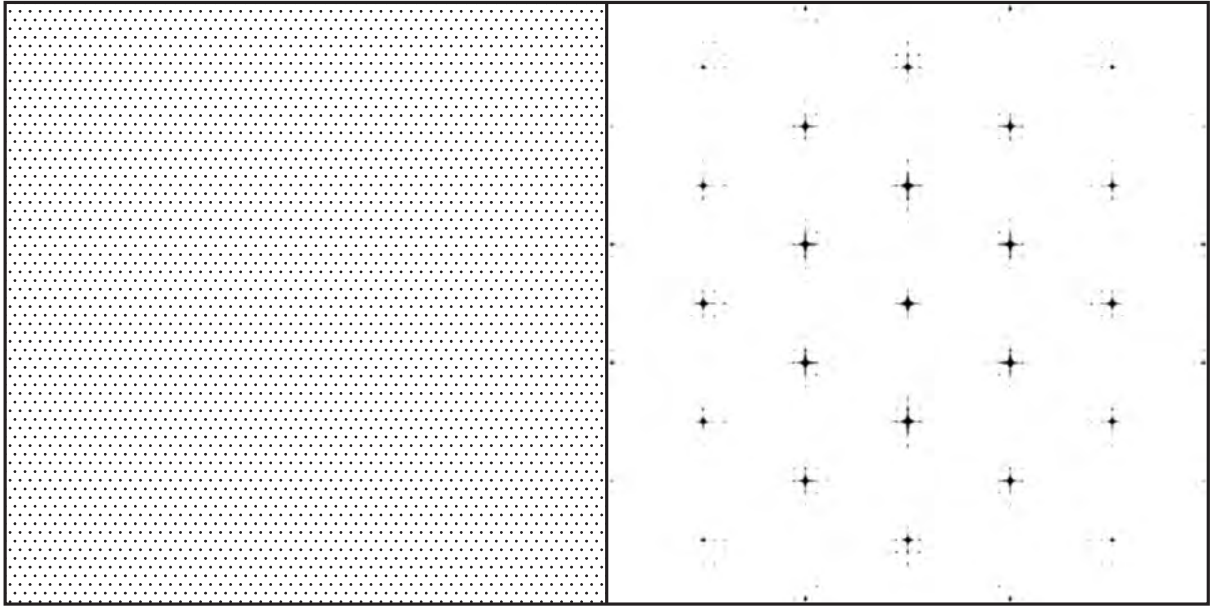


Abb. 294: Hexagonale Modellstruktur (links) und ihre Fouriertransformierte (FFT, rechts). Die Modellstruktur simuliert hierbei die Beugungseigenschaften einer hexagonal primitiven Kristallstruktur in Richtung der c -Achse und insbesondere jene einer IrZn_2 -Phase vom ω -Typ ($hP3$). Die Modellstruktur (Punktraster) ist nur zu $1/4$ gezeigt. Zusätzlich auftretende schwache Intensitäten in der Nähe der Hauptreflexe sind auf Abbrucheffekte aufgrund der begrenzten Ausdehnung des Punktrasters zurückzuführen.

(iii) auch aus der Energieminimierung von Gittermodellen, z. B. unter Annahme repulsiver Zweikörperwechselwirkungen zwischen Lagen gleicher Elementbesetzung, resultieren (siehe hierfür z. B. [848]).

Die Vorgehensweise, die zu den in Abb. 295 gezeigten Ergebnissen führt, entspricht hierbei einer etablierten Methodik zur Beschreibung diffuser Beugungsphänomene, die es, auf der Grundlage empirischer, z. T. rechnerisch konstruierter Modellstrukturen, die vorgegebene, chemisch motivierte Randbedingungen erfüllen, gestattet, mittels optischer oder Fouriermethoden die dazugehörigen Beugungsbilder, und die Verteilung der diffusen Streuung darin, zu simulieren (siehe hierzu [338–344]). Als kurzer Exkurs sei darauf hingewiesen, daß auch die Umkehrung dieser Methode funktioniert: eine aus der inversen schnellen Fouriertransformation eines Beugungsbildes mit diffusen Streuteilen erhaltene Modellstruktur lässt sich mit einer Modellstruktur vergleichen, die sich ergibt, wenn die diffusen Anteile des ansonsten gleichen Beugungsbildes maskiert und nur die *Bragg*-Reflexe einer inversen schnellen Fouriertransformation unterzogen werden (Abb. 296).

Abb. 295 zeigt die Intensitätsverteilung der diffusen Streuung in der $hk0$ -Schicht des IrZn_2 . Von allen untersuchten Zonenachsenorientierungen zeigt sich im zentralen Schnitt senkrecht zur $[001]$ -Richtung die schwächsten diffusen Streuteile, während eine leichte Verkipfung entsprechend der Zonenachsenorientierung $[0112]$ (Abb. 278) eine deutlich stärkere Anregung der diffusen Beugung zeigt. Dies ist im Einklang mit dem Vorliegen einer zweidimensional planaren Auslöschung der diffusen Beugungsintensitäten. Daraus läßt sich folgern, daß in der Projektion entlang der exakten Zonenachsenorientierung im Mittel keine Modulation der Struktur erfolgt, und zwar weder in Bezug auf die Lagenbesetzung noch hinsichtlich der Auslenkung von Atomen aus ihren Basisstrukturlagen (displazive Modulation).^[837] Trotzdem reicht auch die schwache diffuse Streu-

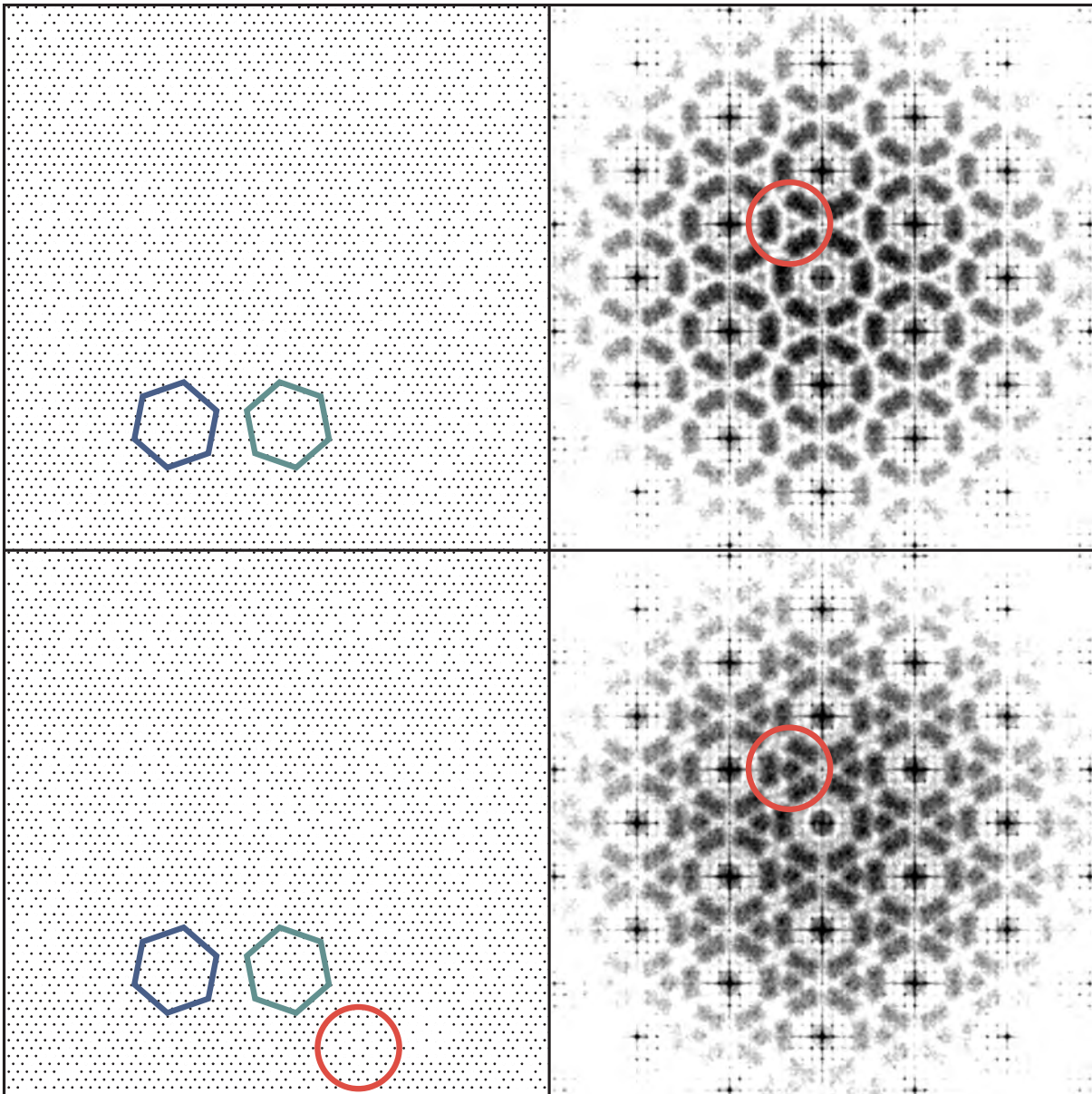


Abb. 295: Modellierung der in der $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Ebene des IrZn_2 beobachtbaren diffusen Streuung. Die Modellstrukturen bestehen aus einem hexagonalen primitiven Basisgitter (Punktraster), dem einzelne Domänen einer Überstruktur überlagert sind. Es sind dies einmal Überstrukturen mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a)$ -Metrik mit statistisch verteilten Mikrodomänen entgegengesetzter Händigkeit (oben und unten; einzelne enantiomorphe Domänen durch ein blaues und ein grünes Sechseck hervorgehoben), sowie zusätzlich eingestreute Mikrodomänen einer Überstruktur mit $(\sqrt{9}a \times \sqrt{9}a = 3a \times 3a)$ -Metrik (ausschließlich unten; eine einzelne Domäne ist rot eingekreist). Die Fouriertransformierten unterscheiden sich im Auftreten zusätzlicher diffuser Beugungsintensitäten (rote Kreise) und können so auch experimentell gut voneinander unterschieden werden (siehe auch Abb. 297).

ung innerhalb der $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Ebene noch dazu aus, eine Gegenüberstellung der Simulationsergebnisse (Mikrodomänenmodelle) mit den experimentellen Daten der Elektronenbeugung zu ermöglichen (Abb. 297).

Die im Falle des IrZn_2 beobachteten diffusen Beugungsphänomene (sinusoidale und je nach Ausordnungsgrad texturierte Modulation der diffusen Streuung) weisen einige Ähnlichkeit zu jenen auf, die für $(\text{Co,Ni})_{1+x}(\text{Ge,Sn})$ -Phasen beobachtet werden ($B8$ -Typ Strukturen), deren Kristallstrukturen als Überstrukturvarianten beschrieben werden können, die intermediär zu den hexa-

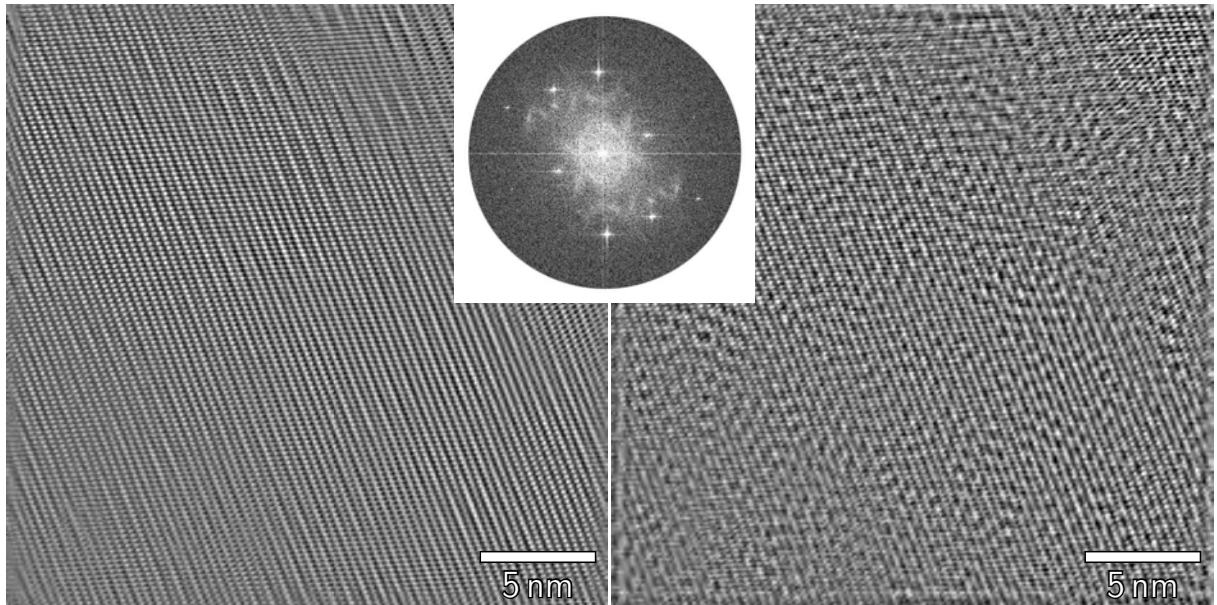
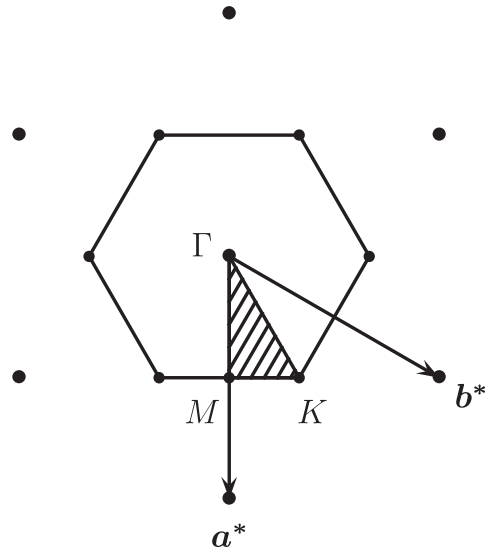
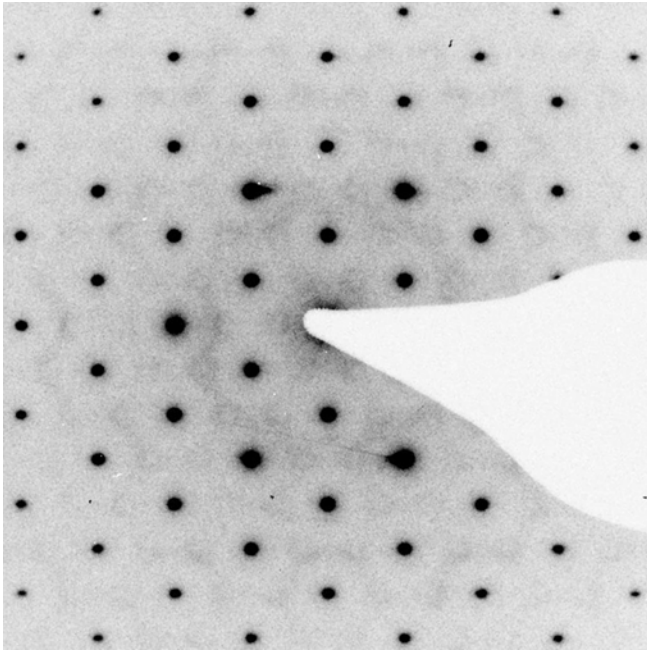


Abb. 296: Rekonstruktion der schematischen Verteilung von Streuzentren (rechts) durch inverse schnelle Fouriertransformation eines Beugungsbildes mit diffusen Streuanteilen (mitte). Der Vergleich mit einem auf gleiche Weise rekonstruierten Modell, dem nur die *Bragg*-Reflexe des Beugungsbildes zugrundeliegen (links), erlaubt die Sichtbarmachung des Anteiles der räumlich korrelierten, kurzreichweitigen Ordnung innerhalb der Realstruktur auf die diffuse Streuung im reziproken Raum. Einer vergleichsweise homogenen Texturierung in der langreichweitig geordneten Basisstruktur (links) steht eine heterogene Kontrastverteilung in der Struktur mit kurzreichweitiger Ordnung (rechts) gegenüber.

gonalen Grenztypen NiAs und Ni₂In anzusiedeln sind.^[848–850] Die diffuse Streuung resultiert hier aus einer Variation der Besetzung spezieller kristallographischer Lagen, die, einem Selbstvermeidungsprinzip folgend, keine einfache Ausordnung der Atome mit langreichweitiger Ordnung ermöglicht. Das Phänomen der Frustration führt in diesem Fall, wie ganz allgemein, zu einer großen Anzahl, energetisch entarteter, d. h. gleichwertiger Grundzustände (vgl. Abschnitt 20.4). Die Simulation der diffusen Streuung erfolgt in diesem Fall auf der Grundlage eines Mikrodomänenmodells und unter Zuhilfenahme von Fouriertransformierten der Modellstrukturen als Analoga zu optischen Transformationen^[848, 850] (vgl. Abb. 295). Hexagonale Strukturen des *B8*-Typs (Strukturbericht Nomenklatur), z. B. die des Cu₇In₃,^[460] weisen darüberhinaus, wie die hexagonale IrZn₃-artige Überstrukturvariante des IrZn₂, ein hohes Maß an Pseudosymmetrie auf.^[605]

24.2.2 Komplexe Ordnungszustände des IrZn₂

Feinbereichselektronenbeugungsexperimente an Kristalliten des IrZn₂ enthüllen eine Reihe unterschiedlicher Ordnungszustände. Häufig kann das beobachtete Reflexmuster einfach einer Basisstrukturelementarzelle der hexagonalen ω -Phase zugeordnet werden, in vielen Fällen begleitet von den im vorherigen Abschnitt beschriebenen diffusen Beugungsphänomenen. In anderen Fällen wird eine Überstrukturbildung beobachtet, wobei sich die Metrik der Überstruktur mittels einer hexagonalen ($\sqrt{7} a_\omega \times \sqrt{7} a_\omega \times 3 c_\omega$)-fach vergrößerten Elementarzelle beschreiben läßt. In diesem Fall beobachtet man immer eine gleichzeitige Verzwilligung spiegelbildlicher Überstrukturdomänen (siehe hierzu den folgenden Abschnitt). Zwischen diesen vergleichsweise einfachen



swe07

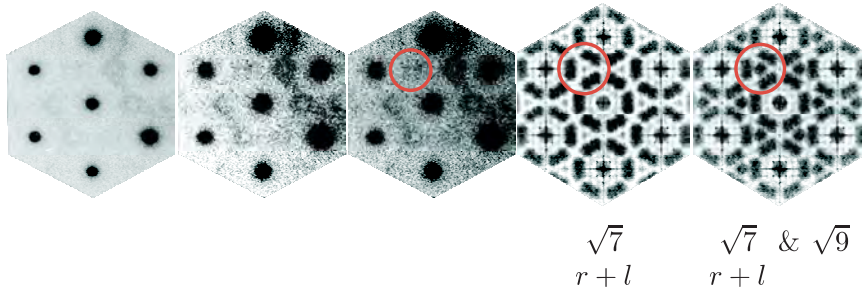


Abb. 297: Schwache diffuse Streuung in der $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Ebene des reziproken Raumes des IrZn_2 (swe07). Abgebildet sind eine Feinbereichselektronenbeugungsaufnahme (links), sowie eine Skizze der ersten Brillouin-Zone eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters mit den Bezeichnungen für symmetrisch ausgezeichnete Punkte der Brillouin-Zone (rechts). Eine asymmetrische Einheit ist schraffiert hervorgehoben. Die diffuse Streuung konzentriert sich um den K -Punkt der Brillouin-Zone, am K -Punkt selbst beobachtet man jedoch ein *lokales Minimum* der diffusen Streuintensität. Dies belegen vor allem die hexagonalen Ausschnitte aus dem Elektronenbeugungsbild, die in unterschiedlicher Weise kontrastverstärkt wurden, um die Strukturierung der diffusen Streuung hervorzuheben. Die räumliche Verteilung der diffusen Streuung in der $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Ebene ist im Einklang mit einer Modellstruktur, in welcher Mikrodomänen mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a)$ -Metrik und entgegengesetzter Händigkeit statistisch verteilt sind. Die Beteiligung einer Nachbarphase vom Typ der rhomboedrischen γ -Messing Phase mit $(\sqrt{9}a \times \sqrt{9}a = 3a \times 3a)$ -Metrik kann dagegen ausgeschlossen werden (siehe auch Abb. 295).

Ausordnungsvarianten von Mikro- oder Makrodomänenkristallen¹⁵² einer $(\sqrt{7}a_\omega \times \sqrt{7}a_\omega \times 3c_\omega)$ -Struktur, existieren jedoch noch deutlich kompliziertere Ordnungszustände.

In der Elektronenbeugung machen sich diese dadurch bemerkbar, daß zusätzlich zu den Bragg-Reflexen diffuse Streuanteile auftreten, die sich jedoch in ihrer Lage und Ausdehnung von der

¹⁵²Die Kennzeichnung als Mikro- und Makrodomänenkristall kennzeichnet *nicht* die Abmessungen einzelner Domänen, sondern soll eine Unterscheidung in Kristallite mit und ohne diffuse Streuanteile ermöglichen. Im Falle makroskopischer Domänengrößen, d. h. solcher, die im Bereich von einigen hundert Nanometern bis wenigen Mikrometern liegen, beobachtet man eine Zwillingsbildung; im Falle mikroskopischer Domänengrößen, d. h. solcher, die im Bereich von einigen zehn bis wenigen hundert Nanometern liegen, beobachtet man diffuse Streuung.

zuvor beschriebenen diffusen Streuung unterscheiden. Im konkreten Fall beobachtet man vor allem streifenförmig, z. T. leicht gewellt verlaufende diffuse Streuung (Abb. 298).

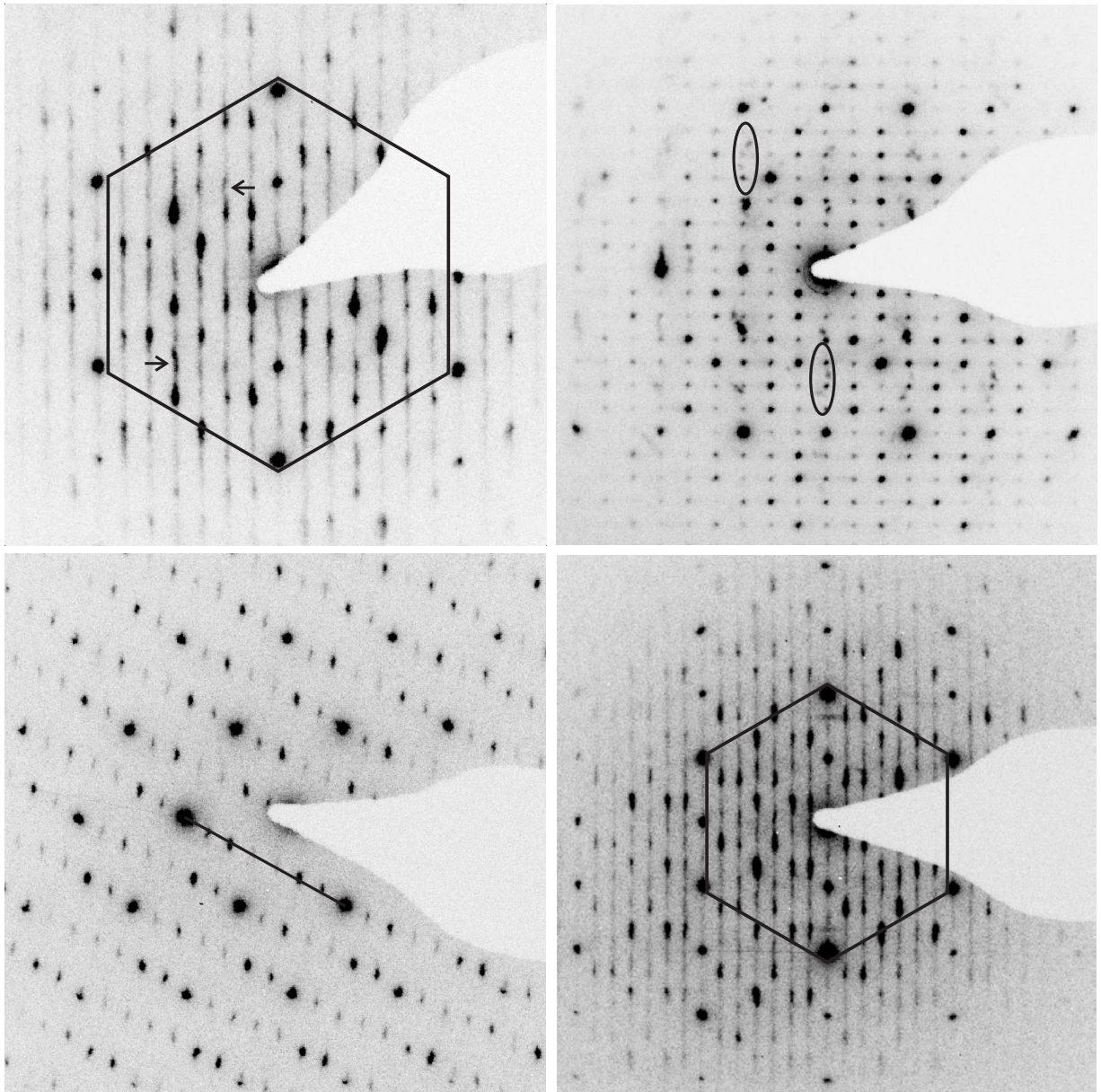


Abb. 298: Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen des IrZn_2 in unterschiedlichen Zonenachsenorientierungen. Hervorgehoben sind in leichter Wellung verlaufende diffuse Streifen (Pfeile), halbmondförmige Reflexquadrupel (Ellipsen), die räumliche Modulation der Überstrukturreflexe einer $(\sqrt{7} a_\omega \times \sqrt{7} a_\omega \times 3 c_\omega)$ -Überstruktur (einzelne Linie), sowie die pseudo-hexagonale Symmetrie intensitätsstarker Reflexe (Hexagone).

Dem entspricht in der Hochauflösungsabbildung eine irreguläre Anordnung verschiedenartig orientierter und unterschiedlich dicker Strukturausschnitte. Bemerkenswert ist hierbei der gleichermaßen große Ordnungsgrad sowohl innerhalb wie zwischen den einzelnen Domänen, mit einheitlichem Kontrastverlauf und scharf markierten Grenzflächen (Abb. 299). In einigen Fällen lassen sich auch die halbmondförmigen Reflexquadrupel erkennen, die für den Zwillingskristall des IrZn_2 charakteristisch sind (vgl. Abb. 308 in Abschnitt 24.2.3). Das Auftreten dieser Reflexquadrupel in der beobachteten Weise kann als Bestätigung für eine gesetzmäßige Verwachsung des IrZn_2 mit sich selbst gelten. Es bleibt Gegenstand weiterer Forschungen, in welcher gegenseitigen Orientierung strukturell ansonsten ausgeordnete Domänen des IrZn_2 in energetisch günstiger Weise

miteinander verwachsen können. Nicht zuletzt stellt sich die Frage, ob die Größe einzelner Domänen und ihre relative Abfolge in irgendeiner Weise strukturell aneinander gekoppelt sind und z. B. in geordneter Weise als Funktion der Zusammensetzung variieren (z. B. durch eine inkommensurable Modulation), oder ob es eher zufällige Ausprägungen eines abfangbaren Nichtgleichgewichtszustandes sind.

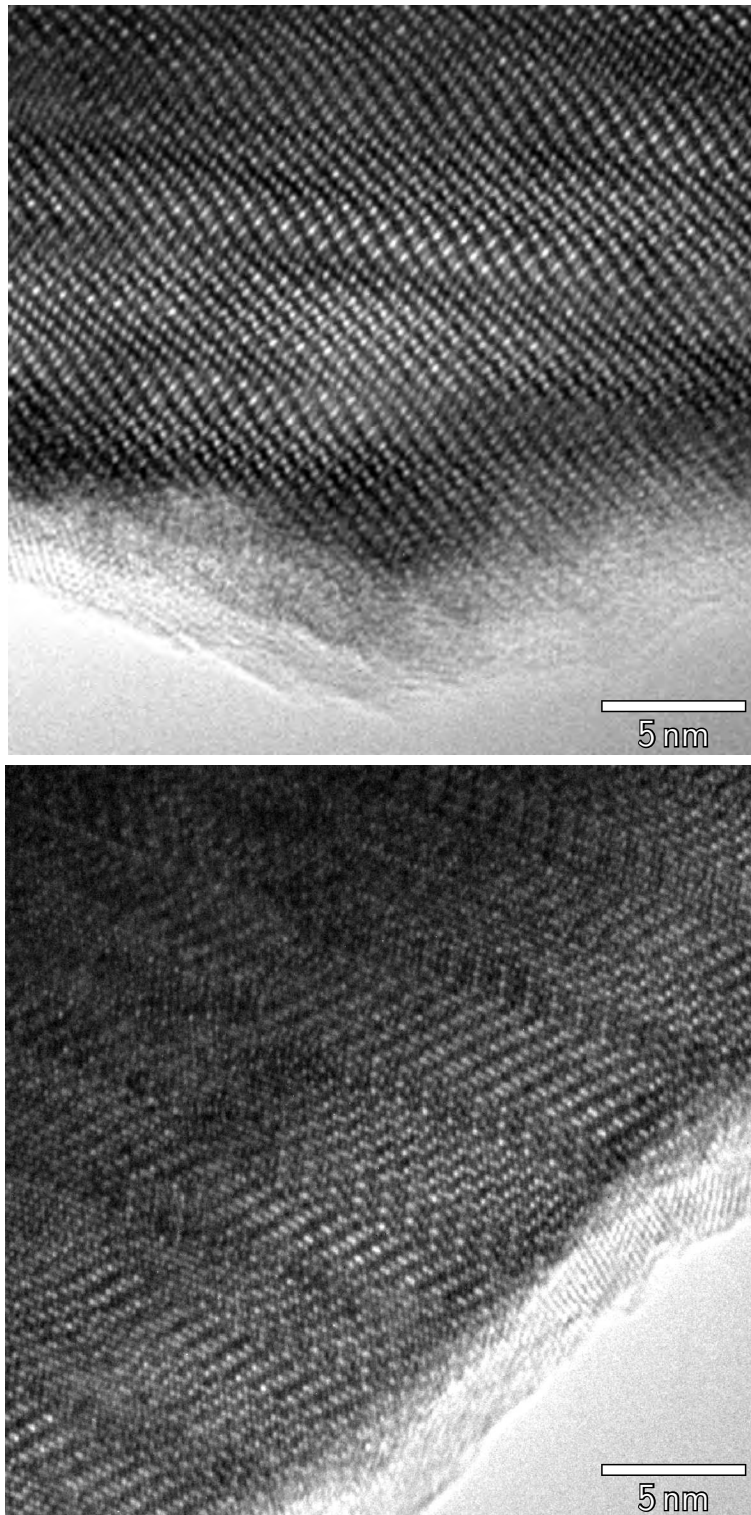


Abb. 299: Streifig fehlgeordnete Ausschnitte der Realstruktur des IrZn₂ in der Hochauflösung. Der Ordnungsgrad innerhalb einzelner Domänen ist ausgesprochen hoch, ebenso wie die scharfe Abgrenzung der Domänen untereinander (siehe insbesondere die untere der beiden Hochauflösungsaufnahmen).

Verständnis der diffusen Beugung Die vorgestellten Beispiele zeigen, daß ein Verständnis der diffusen Beugungsphänomene nur unter Zuhilfenahme eines methodisch kombinierten Ansatzes gelingt. Das Mittel der Wahl zur phänomenologischen Beschreibung diffuser Beugungsphänomene stellt die Transmissionselektronenmikroskopie unter Einbezug von Elektronenbeugungstechniken dar, da nur hier ein vergleichsweise unverstellter Blick auf Realstrukturphänomene möglich ist. Konventionelle Röntgenbeugungsexperimente zur Aufklärung der Kristallstruktur können hier nur unterstützend zum Tragen kommen. Bei der theoretischen Modellierung der diffusen Streuung ist eine Mischung aus theoretischen Überlegungen (z. B. Clustermodelle^[839, 841], Beschreibung der diffusen Streuung durch analytisch darstellbare Funktionen^[157, 838, 845, 846]) und computergestützten Methoden (Konstruktion von Mikrodomänenmodellen, z. B. mittels Monte-Carlo Algorithmen, und optische bzw. mit Fouriermethoden erzeugte Transformationen davon^[338, 848, 850]) von Nutzen. Eine Übersicht über die vielfältigen Aspekte diffuser Beugungsphänomene und ihre computergestützte Simulation geben *Welberry* und *Withers*.^[338–344]

24.2.3 Zwillingsbildung

Einleitung Wie Abb. 279 zeigt, wird die strukturelle Ausdifferenzierung des IrZn_2 von einer charakteristischen Zwillingsbildung begleitet, die eng mit der kurzreichweitigen Ausordnung der Phase, und den dadurch induzierten diffusen Beugungsphänomenen, in Beziehung steht.

Eine Verzwilligung bedeutet, daß zwei oder mehrere Domänen derselben Struktur in unterschiedlicher kristallographischer Orientierung auf gesetzmäßige Weise miteinander verwachsen vorliegen. Eine Klassifizierung kann hierbei nach dem vorhandenen Zwillingselement (Zwillingsgesetz), dem makroskopischen Aussehen, der Art der Entstehung oder der Art der Überlagerung der Beugungsbilder individueller Domänen erfolgen. Ausführliche Erläuterungen zu Arten der Verzwilligung finden sich in Lehrbüchern,^[33, 68, 69, 234, 282] Tabellenwerken (z. B. den *International Tables*) und der aktuellen Fachliteratur.^[249, 250, 593] Hinweise zur Verfeinerung von Zwillingsstrukturen mit dem SHELXL-Programm geben das Handbuch und [251], worin insbesondere bei einer Verfeinerung zu beobachtende „Warnzeichen“ beschrieben werden, die auf eine mögliche Verzwilligung hindeuten.

Im Falle des IrZn_2 sind gleich mehrere der Indizien^[251] für eine eventuell vorliegende Verzwilligung erfüllt:

- (i) die Raumgruppe ist allem Anschein nach trigonal oder hexagonal,
- (ii) die metrische Symmetrie (hexagonal) ist allem Anschein nach höher als die Lauesymmetrie (trigonal),
- (iii) der interne R -Wert für die höhersymmetrische Lauegruppe ist nur wenig größer als der für die niedrigere Lauegruppe,
- (iv) die vermeintlich vorgefundenen systematischen Auslöschungen sind mit keinem der 230 möglichen Raumgruppentypen in Einklang zu bringen; das reziproke Gitter erscheint dabei extrem ausgedünnt (die Mehrzahl der Gitterpunkte im intensitätsgewichteten reziproken Gitter trägt eine Intensität nahe bei oder gleich Null).

Mit einem hexagonalen Achsenverhältnis von $(c/a)_\omega \approx \sqrt{3/8} \approx 0,6124$ für die Basisstruktur vom Typ der ω -Phase und $(c/a)_{\text{FCHL}^*} \approx 1/\sqrt{2} \approx 0,7071$ für die IrZn_3 -artige Überstruktur mit $(\sqrt{7}a_\omega \times \sqrt{7}a_\omega \times 3c_\omega)$ -Metrik (*Frank's cubic hexagonal lattice*) erfüllt das IrZn_2 außerdem die metrischen Bedingungen für eine Zwillingsbildung durch retikuläre Pseudo-Meroedrie (*twinning by reticular pseudo-merohedry*).^[593]

Zwillingsbildung im trigonalen Kristallsystem Im trigonalen Kristallsystem häufig auftretende Arten der Zwillingsbildung sind, unterschieden nach der Art des vorliegenden Zwillingselements (Zwillingsgesetz), in Abb. 300 schematisch dargestellt.

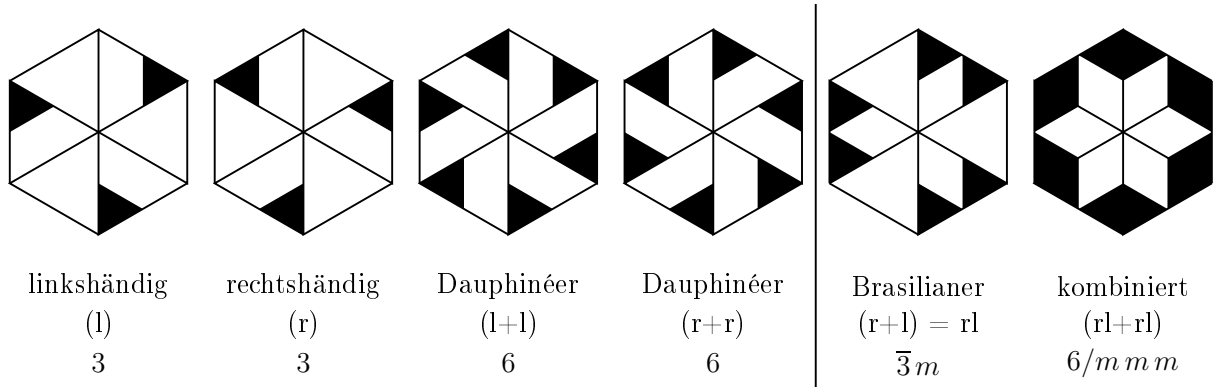


Abb. 300: Häufig auftretende Zwillingsbildungen im trigonalen Kristallsystem. Prototypischer Vertreter, von dem die Bezeichnungen der Zwillingsgesetze herrühren, ist das Mineral Quarz (SiO_2). Von links nach rechts sind nacheinander abgebildet (schematisch): Ein linkshändiges und rechtshändiges Kristallindividuum, nach dem Dauphinéer Gesetz verzwillingte Kristalle (Rotationseffekt = zweizählige Drehachse als Zwillingselement, Kombination von Domänen gleicher Händigkeit), ein nach dem Brasilianer Gesetz verzwillingter Kristall (Reflektionseffekt = Inversionszentrum als Zwillingselement, Kombination von Domänen entgegengesetzter Händigkeit), sowie ein Kristall, der nach einem kombinierten Gesetz verzwillingt ist. Eine unmittelbare Auswirkung der Zwillingsbildung besteht in der Emulation höhersymmetrischer Punktgruppen (Pseudosymmetrie) bis zur Symmetrie der Holoedrie $6/mmm$. Unter Beteiligung des Brasilianer Gesetzes geht hierbei auch die makroskopische Enantiomorphie verloren (vertikale Trennlinie). Bild nach http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/nacht_2.html, Abfrage am 4.4.2010; zur Häufigkeit des Auftretens bestimmter Zwillingsgesetze in Quarz siehe [851].

Ableitung des Zwillingsgesetzes für IrZn_2 Die Art der im Falle des IrZn_2 (und des $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$; siehe dort, Abschnitt 23) vorliegenden Verzwillingung illustriert Abb. 301.

Der linke Teil der Abbildung gibt hierbei das Beugungsmuster wieder, wie es sich als Befund der Feinbereichselektronenbeugung an verzwillingten Domänen entlang der Zonenachse $[001]$ ergibt (entsprechend der Schicht $hk0$ des reziproken Raumes). Die Lagen aller Reflexe lassen sich darin durch eine hexagonale Elementarzelle mit Gitterparameter a_S^* beschreiben ($S = \text{small}$, dünne Linien), die der intensivsten Reflexe durch eine kongruente, gleichorientierte Untergitterelementarzelle mit siebenfach vergrößertem Gitterparameter, $a_L^* = 7a_S^*$ (dicke Linien). Obwohl die durch a_S^* definierte hexagonale Elementarzelle eine ganzzahlige Indizierung aller Reflexe ermöglicht, kann es sich, aufgrund der erheblichen Auslichtung des intensivgewichteten reziproken Gitters, nicht um die wahre Elementarzelle handeln.

Die Auflösung dieses Rätsels liefert der rechte Teil der Abbildung, in dem eine Verzwillingung mit annähernd gleichen Anteilen der Zwillingsdomänen als Ursache des charakteristischen Reflexmusters identifiziert wird. Das hexagonale Gitter mit Gitterparameter a_M^* steht zu den im

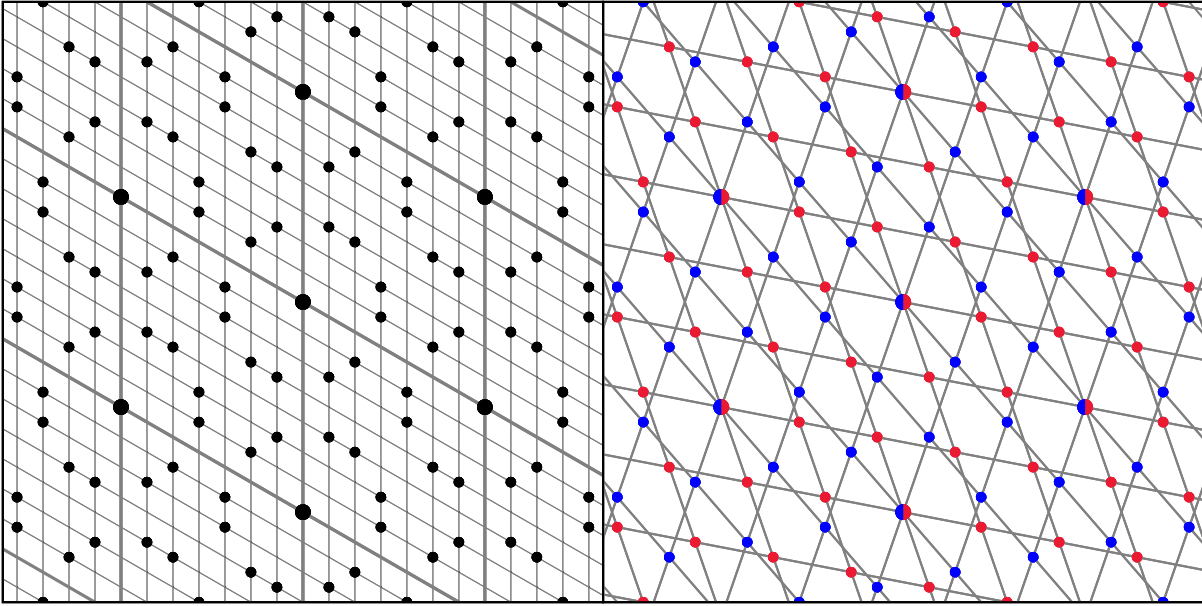


Abb. 301: Schematische Darstellung der Schicht $hk0$ im reziproken Gitter des IrZn_2 . Die linke Seite der Abbildung zeigt die Verteilung der Reflexe entsprechend Abb. 279. Die Reflexe werden hinsichtlich ihrer Intensität nach zwei Klassen unterschieden, ohne daß allerdings der Flächeninhalt der kreisförmigen Reflexmarkierungen, wie an anderer Stelle, ihrer berechneten oder gemessenen Intensität proportional ist. Die Zugehörigkeit der einzelnen Reflexe zu den hexagonalen Gittern der Zwillingsdomänen ist farblich hervorgehoben.

linken Teil der Abbildung hervorgehobenen Gittern jeweils in einer Gitter-Untergitter Beziehung, wobei es einmal als Basis- und einmal als abgeleitetes Gitter fungiert

$$\Lambda_S^* \xrightarrow{7} \Lambda_{M1}^*, \Lambda_{M2}^* \xrightarrow{7} \Lambda_L^*. \quad (24.2.19)$$

Die Untergitter Λ_{M1}^* und Λ_{M2}^* sind hierbei enantiomorph zueinander. Das Beugungsbild der Überstruktur ergibt sich als Vereinigungsmenge $\Lambda_{M1}^* \cup \Lambda_{M2}^*$ der enantiomorphen Gitter, das der Basisstruktur entspricht der Schnittmenge $\Lambda_{M1}^* \cap \Lambda_{M2}^*$. Wie sich Abb. 301 entnehmen lässt, befinden sich $1/7$ der Reflexe des einen Zwillingsindividuum in perfekter Überlagerung zu jenen des zweiten, es handelt sich daher um das Beispiel eines Koinzidenzgitters vom Index $\Sigma = 7$, oder, in der Sprache der „Geminographie“,^[249, 250] um den Fall eines Zwillings durch partielle (retikuläre) Meroedrie. Die Transformation der reziproken Koordinaten des einen Zwillingsindividuum in die des anderen wird durch die Matrixgleichung

$$(h_2 k_2 l_2) = (h_1 k_1 l_1) \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (-h_1 - k_1, k_1, l_1) \quad (24.2.20)$$

beschrieben. Die Zwillingsmatrix (= Zwillingsgesetz) entspricht einer senkrecht zu \mathbf{a}^* bzw. senkrecht zur dritten hexagonalen Blickrichtung $[210]$ orientierten Spiegelebene,¹⁵³ symbolisch $m_{[210]}$ bzw. $m(0, y, z)$, die das Zwillingselement darstellt. Eine solche Spiegelebene ist kein Symmetrielement der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$, wohl aber eines der Raumgruppe $P6/mmm$, womit sich der Bezug zur Symmetrie der trigonalen bzw. hexagonalen ω -Phase ergibt. Gleichzeitig impliziert der Befund das Vorliegen einer niedrigen, trigonalen Raumgruppensymmetrie für das IrZn_2 , bei der es sich auch um eine Untergruppe von $P\bar{3}m1$, wie z. B. $P3_2$, handeln kann.

¹⁵³genauer: $m \perp \langle 100 \rangle^*$ bzw. $m \perp \langle 210 \rangle$.

Die Gitterparameter skalieren gemäß $a_L^* = \sqrt{7} a_M^*$, $a_M^* = \sqrt{7} a_S^*$ und somit $a_L^* = 7 a_S^*$. Entsprechende Skalierungen gelten für die Basisvektoren im Realraum. Legt man die mittels *Rietveld*-Verfeinerung bestimmten Gitterparameter der Basisstruktur des IrZn₂ zugrunde, dann erhält man als entsprechende Gitterparameter:

	Λ_S	$\Lambda_{M1/M2}$	Λ_L
<i>sfdta</i> a/pm	419,04(1)	1108,68	2933,28
c/pm	268,90(2)	806,70	806,70
c/a	0,642	0,728	0,275
<i>swe07</i> a/pm	416,79(2)	1102,72	2917,53
c/pm	270,65(2)	811,95	811,95
c/a	0,649	0,736	0,278
c/a_{ideal}	$\sqrt{3/8} \approx 0,612$	$1/\sqrt{2} \approx 0,707$	$1/\sqrt{14} \approx 0,267$

In der Tat wird die 2,9 nm lange hexagonale **a**-Achse in Kombination mit der gegenüber der Basisstrukturelementarzelle verdreifachten **c**-Achse bevorzugt durch die verwendeten Indizierungsroutrinen gefunden (Abb. 302) und kann an einem Kristall des IrZn₂ zu $a = 2932(1)$ pm, $c = 804,1(1)$ pm bestimmt werden (*swe07m*, Vierkreisdiffraktometer CAD4, $\theta_{\min} = 9,63^\circ$, $\theta_{\max} = 24,12^\circ$, Vierfachzentrierung an 25 gleichverteilten Reflexen).

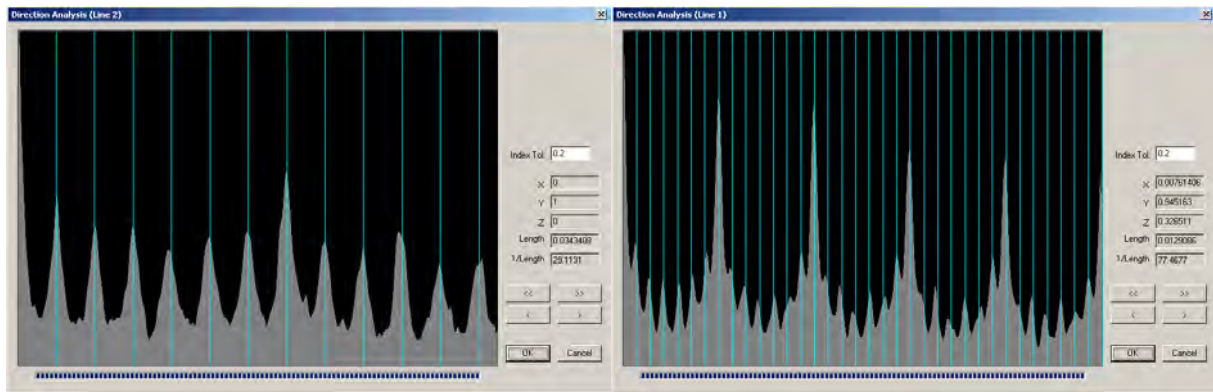


Abb. 302: Bildschirmansichten der INDEX-Subroutine der Stoe IPDS-Software zur Indizierung des experimentellen Beugungsdiagramms des IrZn₂. Ohne weitere Bearbeitung des Reflexdatensatzes, z. B. durch intermediäre Löschung der schwachen Überstrukturreflexe, wird die hexagonale „Super“-Elementarzelle mit $a \approx 2,9$ nm Translationsperiode gefunden (links), sowie in einigen Fällen eine nochmals erheblich größere Translationsperiodizität von $\approx 7,7$ nm (rechts). In beiden Fällen beobachtet man eine Amplitudenmodulation der „Intensitäten“ mit einer Periode von sieben zwischen den Maximalwerten.

Die ermittelten Gitterparameter für die real vorliegenden enantiomorphen Zwillingsgitter $\Lambda_{M1/M2}$ liegen deutlich unter den niedrigsten, für IrZn₃ bestimmten Werten:

$$a = 1113,56(4) \text{ pm}, \quad c = 801,60(4) \text{ pm} \quad (24.2.21)$$

aus *Rietveld*-Verfeinerung an Pulverdaten (*wh104*) bzw.

$$a = 1110,4(4) \text{ pm}, \quad c = 803,6(3) \text{ pm} \quad (24.2.22)$$

aus Vierkreisdiffraktometermessungen am Einkristall (*stw2*), so daß aufgrund der beobachteten Metrik die Anwesenheit des IrZn₃ in der Probe sicher ausgeschlossen werden kann. Dies entspricht

auch den Ergebnissen der Phasenanalyse, nachdem die Zustandsgebiete des IrZn_3 und des IrZn_2 vollständig durch die intermediäre Phase $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ und die jeweils angrenzenden Koexistenzgebiete voneinander separiert sind. Daher kann gefolgert werden, daß mit IrZn_2 innerhalb des Ir–Zn-Zweistoffsystems eine zweite Phase existiert, die eine Überstruktur mit $(\sqrt{7}a_\omega \times \sqrt{7}a_\omega \times 3c_\omega)$ -Metrik ausbildet. Aus dem Umstand, daß im Falle des IrZn_2 eine gleichartige Zwillingsbildung beobachtet wird, wie an der ternären lock-in Phase $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ des inkommensurabel modulierten IrZn_3 , wird weiterhin gefolgert, daß es sich auch beim IrZn_2 um eine lock-in Phase handelt, da eine entsprechende Zwillingsbildung an inkommensurabel moduliertem IrZn_3 niemals beobachtet wurde (d. h. Zwillingsbildung und inkommensurable Modulation scheinen sich gegenseitig strikt auszuschließen; vgl. Abschnitt 21). Um die Überstrukturbildung im Sinne einer strukturellen Ausdifferenzierung unter formaler Defektbildung zu erklären, wird, im Einklang mit der in Abschnitt 28.1.2 festgestellten Variabilität der Defektanzahl bei fester chemischer Zusammensetzung, die Formulierung als



angenommen. Dem liegt die Annahme zugrunde, daß die Defektstruktur der primären Netze, entsprechend der ähnlichen metrischen Verhältnisse, gegenüber der im IrZn_3 unverändert ist (d. h. eine formale Defektstelle auf 13 weitere Zn-Atome im primären Netz). Ausgehend vom Strukturmodell der kkommensurablen Näherungsstruktur des IrZn_3 , kann für das IrZn_2 ein analoges Strukturmodell entwickelt werden, in dem alle Lagen des sekundären Netzes vollständig durch Ir-Atome besetzt sind, außer der Punktlage mit dem Lagensymbol S (vgl. Abb. 182 in Abschnitt 19), die im IrZn_3 vollständig durch Zn-Atome (Atom Zn7), im IrZn_2 jedoch zu 2/3 ebenfalls durch Ir-Atome und nur noch zu 1/3 durch Zn-Atome gemischtbesetzt ist. Ein solches Strukturmodell unterscheidet sich tatsächlich nur marginal von einer einfacheren, defektfreien Struktur der Idealzusammensetzung IrZn_2 , so daß die Auswirkungen auf die Intensitätsverteilung im Pulverdiffraktogramm gering ausfallen. Die Art der Verzwilligung und die Erkenntnisse aus Elektronen- und Röntgenbeugungsexperimenten erfordert jedoch eine entsprechende strukturelle Ausdifferenzierung.

Modellstrukturbasierte Interpretation des Beugungsbildes Die in Abb. 301 dargestellte Indizierung der Reflexe auf der Basis des in Abb. 279 gezeigten experimentellen Beugungsbefundes des IrZn_2 kann durch eine Modellierung der Zwillingsstruktur, ähnlich wie für Abb. 295 diskutiert, begründet werden. Zunächst werden dafür Modellstrukturen konstruiert, welche die unverzwilligte Phase in Gestalt ihrer spiegelbildlichen Varianten zeigen (Abb. 303).

Ausgedehnte Ausschnitte der enantiomorphen Strukturen bilden im nächsten Schritt die im Zwillingskristall koexistierenden Domänen entgegengesetzter Händigkeit (Abb. 304).

Aufgrund der experimentell vorgefundenen homogenen Intensitätsverteilung innerhalb der charakteristischen, zwölfckig angeordneten Reflexgruppen kann der relative Anteil der einzelnen Zwillingsdomänen entgegengesetzter Händigkeit zu etwa 1 : 1 abgeschätzt werden. Wäre dem nicht so, müsste es zu einer alternierenden Intensitätsabfolge innerhalb der zwölfckigen Reflexmuster kommen (vgl. Abb. 304, unten).

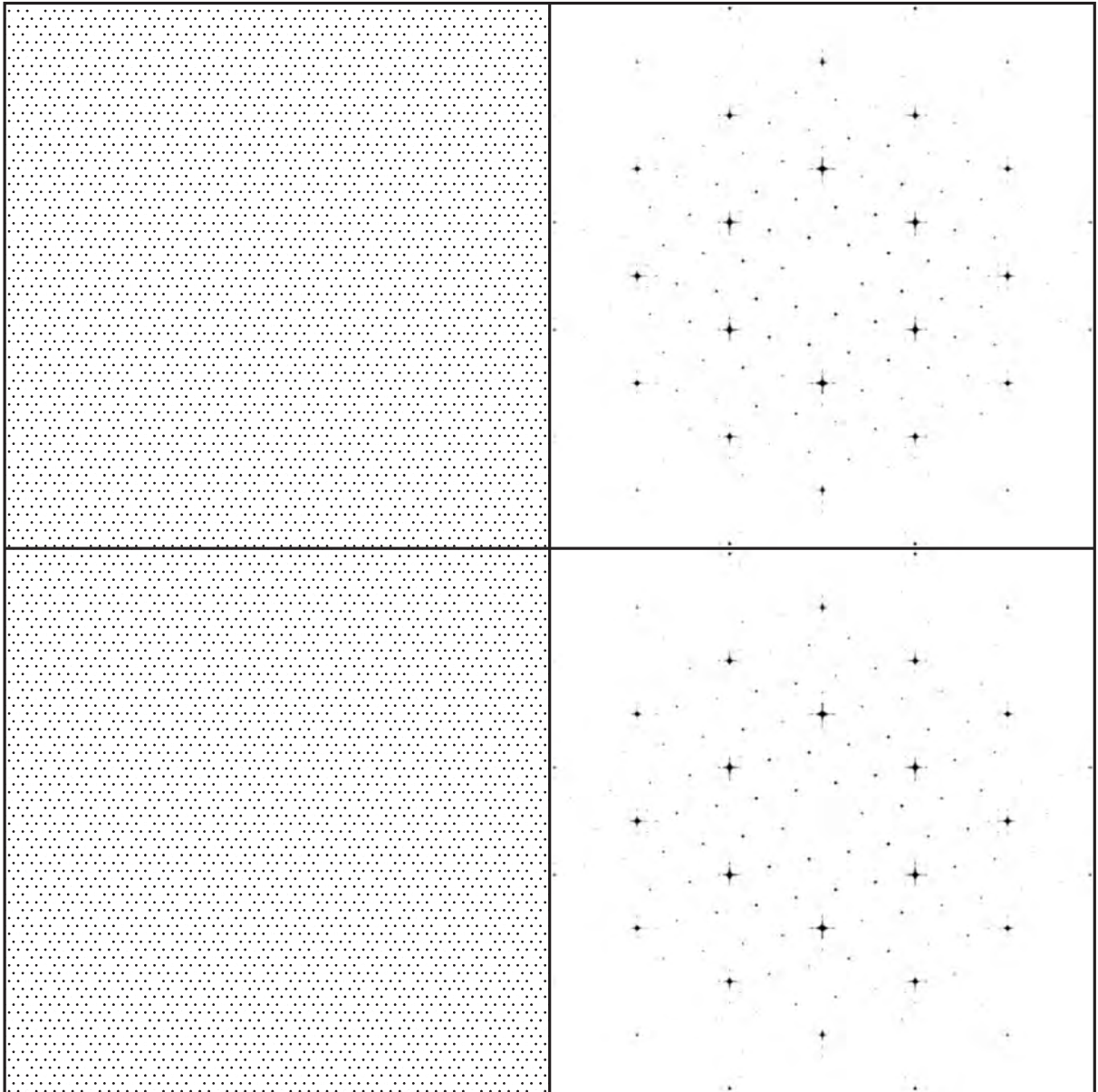


Abb. 303: Modellstrukturen enantiomorpher hexagonaler Überstrukturen mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik und die korrespondierenden Beugungsbilder. Gezeigt sind die spiegelbildlichen Domänen. Die überlagerten Leerstellen innerhalb der hexagonalen Modellstruktur erzwingen eine siebenfach vergrößerte Elementarzelle mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik.

Vorkommen analoger Zwillingsbildungen Der vorgestellte Zwillingsmechanismus kann prinzipiell bei allen Strukturen beobachtet werden, die sich als hexagonale Überstrukturen beschreiben lassen und deren hexagonale Untergitter in zwei enantiomorphen Formen vorkommen. Als ausgewählte Beispiele seien das VSe_2 mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a)$ -Überstruktur,^[843] sowie die, als Mineral Klockmannit auch natürlich vorkommende Phase CuSe mit $(\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a)$ -Überstruktur genannt.^[852] Das CuSe zeigt hierbei, ähnlich dem IrZn_2 , neben dem vergleichbaren Modus der Zwillingsbildung auch streifenförmige diffuse Streuung längs der kristallographischen c -Achse^[853] und unterstreicht hiermit die bereits in Abschnitt 19 für das IrZn_3 geschilderten, vielfältigen strukturellen Bezüge zwischen den intermetallischen Phasen des Ir-Zn-System und binären Übergangsmetallchalkogeniden.

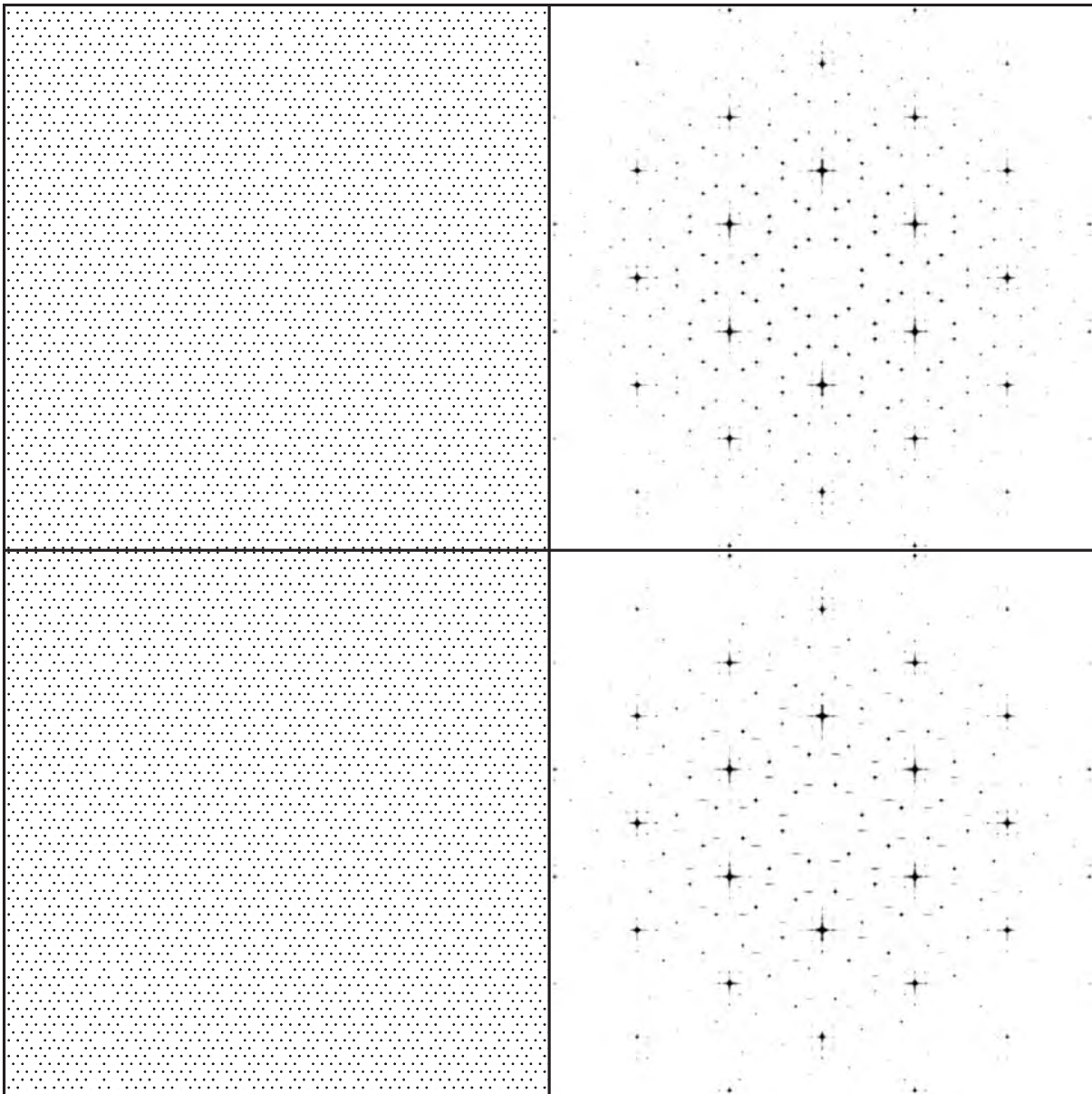


Abb. 304: Modellstrukturen eines Zwillingskristalls aus enantiomorphen Domänen einer hexagonalen Überstruktur mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik und korrespondierende Beugungsbilder. Abgebildet sind Zwillingskristalle mit unterschiedlichem Verhältnis der spiegelbildlichen Domänen, erkennbar an der verschobenen Domänengrenze (abgebildet ist jeweils nur das linke untere Viertel des zur Fouriertransformation verwendeten Punktrasters). Die endliche Natur der Fouriertransformation führt im Fall kleiner Domänen zu entsprechenden Abbrucheffekten (in eine Richtung senkrecht zur kürzesten Ausdehnung der Domäne elongierte Reflexe), was im unteren der beiden Bilder die Unterscheidung der Reflexe hinsichtlich der dazugehörigen Domänen ermöglicht.

Ausblick In den vorhergehenden Abschnitten wurde versucht, einen Überblick über den aktuellen Stand der Strukturaufklärung einer intermetallischen Phase der nominellen Zusammensetzung „IrZn₂“ zu geben. Trotz der ausführlichen phänomenologischen Beschreibung, bleibt eine Strukturaufklärung, in dem Sinne, wie sie bei den anderen in dieser Arbeit erwähnten intermetallischen Phasen durchgeführt werden konnte, weiterhin ein erstrebenswertes Ziel.

Obwohl neben *sfdta* und *swe07* noch eine Handvoll weiterer Proben hergestellt und anhand des Flächendetektorsystems (IPDS) auf das Vorliegen von diffuser Streuung untersucht wurden (mit

grundsätzlich positivem Ergebnis bei schwankender Ausprägung der diffusen Beugungsphänomene), konnte bislang nicht geklärt werden, ob der für die Probe swe07 beobachteten Ausordnung der Beugungsintensität auf die erwartbaren Bragg-Orte einer Kristallstruktur mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik Variationen in der Zusammensetzung oder der Abschrecktemperatur zugrundeliegen, oder die Eigenschaften der Proben sogar im Zusammenspiel beider Faktoren bestimmt werden.

Daneben ließ sich auch die Existenz der hexagonalen bzw. trigonalen ω -Phase IrZn_2 ($hP3$) bei hohen Temperaturen ($\vartheta > 1300^\circ\text{C}$) nicht zweifelsfrei nachweisen. Elektronenbeugungsexperimente (Abb. 276) legen die Existenz dieser Phase nahe, insofern an einzelnen untersuchten Kristalliten ein Verschwinden der diffusen Beugungsphänomene beobachtet werden konnte, ohne daß hierfür Überstruktureflecke vom Typ des IrZn_3 an deren Stelle traten (siehe hierzu Abb. 279), allerdings gelang es in keinem Fall eine Volumenprobe so abzuschrecken, daß ein für IrZn_2 ($hP3$) entsprechend zu erwartendes Pulverdiffraktogramm erhalten werden konnte.

Eine Klärung beider Fragestellungen erfordert daher weitere Experimente, wobei, vom derzeitigen Standpunkt aus betrachtet, vor allem in der Abschrecktechnik eine weitere Verbesserung, hin zu höheren Abschreckraten, als aussichtsreich erscheint.

Die vorgenommenen Experimente und die daran gewonnenen Einsichten erlauben dennoch die Entwicklung eines vorläufigen Strukturmodells und die strukturchemische Einordnung der Befunde.

24.2.4 Zusammenfassende Analyse der an IrZn_2 beobachteten Beugungsphänomene

Die vorherigen Abschnitte haben jeweils unterschiedliche Ansätze zur Erfassung und detailgenauen Beschreibung der an Proben des IrZn_2 beobachteten Beugungsphänomene vorgestellt. Abschließend sollen die Kernergebnisse noch einmal zusammengefasst werden, mit der Absicht ein möglich konsistentes Bild zu entwickeln:

Die direkte Rekonstruktion der diffusen Streuung aus den experimentellen Elektronen- und Röntgenbeugungsdaten liefert Hinweise auf eine in allen Raumrichtungen strukturierte Form der diffusen Streuung. Die in allen Fällen invariante Basisstruktur aus diskreten *Bragg*-Reflexen entspricht hierbei der hexagonalen bzw. trigonalen ω -Phase. Die diffuse Streuung konzentriert sich in halbkugelförmigen Schalen um die Basisreflexe, mit einem Radius, der ungefähr dem $\frac{1}{\sqrt{7}}$ -fachen des reziproken \mathbf{a}_ω^* -Gitterparameters entspricht. Dies, sowie die beobachteten Zwillingsphänomene weisen auf eine Beziehung zu einer IrZn_3 -artigen Überstruktur mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 3c)$ -Metrik hin. Insbesondere fallen die *Bragg*-Positionen der Überstruktureflecke im Zwillingskristall genau mit dem quasi-kontinuierlichen Verlauf der diffusen Streuung zusammen. Die in den Röntgenbeugungsdaten zu beobachtende bevorzugte Konzentration der diffusen Beugung in eindimensionalen Streifen entlang der \mathbf{c}^* -Achse wird auf die zu geringe Meßdauer zur Erfassung sämtlicher, auch sehr intensitätsschwacher diffuser Anteile zurückgeführt. Das Phänomen an sich deutet dann auf eine Stapelfehlordnung zweidimensionaler Schichtpakete hin, die aufgrund der engen Verwandtschaft zur Struktur des IrZn_3 aus den dort beschriebenen alternierenden primären und sekundären Netzen bestehen. Aufgrund der strukturgeometrischen Verhältnisse ist eine Stapelfehlordnung nicht nur zwanglos vorstellbar, sondern vermutlich auch aus energetischen Gründen einfach möglich. Die sehr schwachen diffusen Anteile in der $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ -Ebene widersprechen dieser Möglichkeit nicht, sondern legen außerdem nahe, daß die Ausbildung der IrZn_3 -artigen Überstruktur auf nur

jeweils einige Nanometer große Bereiche beschränkt ist, dafür aber entsprechend einer Zwillingsbildung enantiomorphe Domänen gemeinsam vorliegen. Eine Beteiligung einer Nachbarphase vom Typ der rhomboedrisch verzerrten γ -Messing Phasen kann jedoch durch einen Vergleich simulierter und experimentell vorgefundener diffuser Beugung ausgeschlossen werden. Eine vollständige Simulation der dreidimensionalen Form der diffusen Streuung steht noch aus, aber die bisher gewonnenen Erkenntnisse lassen die Vermutung zu, daß die Form der gesuchten Funktion, wie es für *Hume-Rothery*-Phasen typisch wäre, eng mit dem Zusammenspiel zwischen der Form der *Brillouin*-Zone und jener der *Fermi*-Fläche des IrZn_2 zusammenhängt. Die Lage der diffusen Streuung, um $\approx \frac{a^*}{\sqrt{7}}$ von den Basisreflexen des IrZn_2 entfernt, entspräche einem ausgezeichneten Gittervektor (*nesting*-Vektor), der die *Brillouin*-Zonen–*Fermi*-Flächen-Wechselwirkung vermittelt. Als Beispiel für die Gestalt der *Fermi*-Fläche einer topologisch verwandten Struktur vom AlB_2 -Typ zeigt Abb. 305 die *Fermi*-Fläche des MgB_2 .

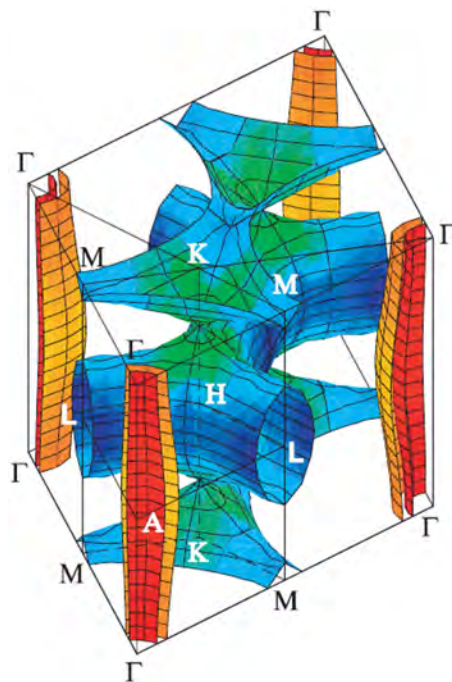


Abb. 305: *Fermi*-Fläche des 39 K-Supraleiters MgB_2 .^[854] Der abgebildete Ausschnitt zeigt den Verlauf der *Fermi*-Fläche innerhalb der hexagonalen ersten *Brillouin*-Zone des k -Raums. Symmetrisch ausgezeichnete Orte innerhalb der *Brillouin*-Zone sind entsprechend der festkörperphysikalischen Konvention gekennzeichnet. Die zylindrischen Anteile entlang der Γ - Γ -Verbindungslinien ($\parallel c^*$, rot und gelb markiert) leiten sich von den p_x - und p_y -Orbitalen des Bors ab und besitzen σ -Bindungscharakter. Die labyrinthartigen Anteile ($\perp c^*$, grün und blau markiert) entstammen den p_z -Orbitalen des Bors und kennzeichnen Bereiche mit π -Bindungscharakter. Die im Falle des MgB_2 vorgefundene Form der *Fermi*-Fläche kann als repräsentativ für die *Fermi*-Fläche einer im AlB_2 -Strukturtyp kristallisierenden Phase gelten, was in angepasster Form auch im Falle des ω - IrZn_2 zutreffen sollte.

24.3 Kristallstruktur des IrZn_2

Trotz der bereits gewonnenen Erkenntnisse zur Natur der an Proben des IrZn_2 beobachteten Zwillingsbildung, und der Verfügbarkeit von für die Einkristallanalyse geeignet erscheinenden Kristallen, gelang bisher keine befriedigende Strukturverfeinerung auf Basis der experimentell erhaltenen Röntgenbeugungsdaten. Aus diesem Grund können an dieser Stelle keine Details zur Kristallstruktur des IrZn_2 berichtet werden, wiewohl einige zu erwartende Merkmale derselben

bereits an anderer Stelle diskutiert wurden (Restriktionen der Metrik, Symmetrie, chemischen Zusammensetzung).

Allerdings war es möglich ein Strukturmodell des Zwillingskristalls zu verfeinern, das zwar auf einer Indizierung in der falschen „Superzelle“ mit $a \approx 2,9\text{ nm}$, $c \approx 0,8\text{ nm}$ beruht, und das daher einer Überlagerung der Struktur zweier separater Zwillingsdomänen entspricht, das jedoch hinsichtlich Strukturgeometrie und chemischer Zusammensetzung plausibel ist, und aus diesem Grund die experimentell vorgefundene Intensitätsverteilung des Zwillingskristalls wiederzugeben in der Lage ist (Abb. 306 und 306).

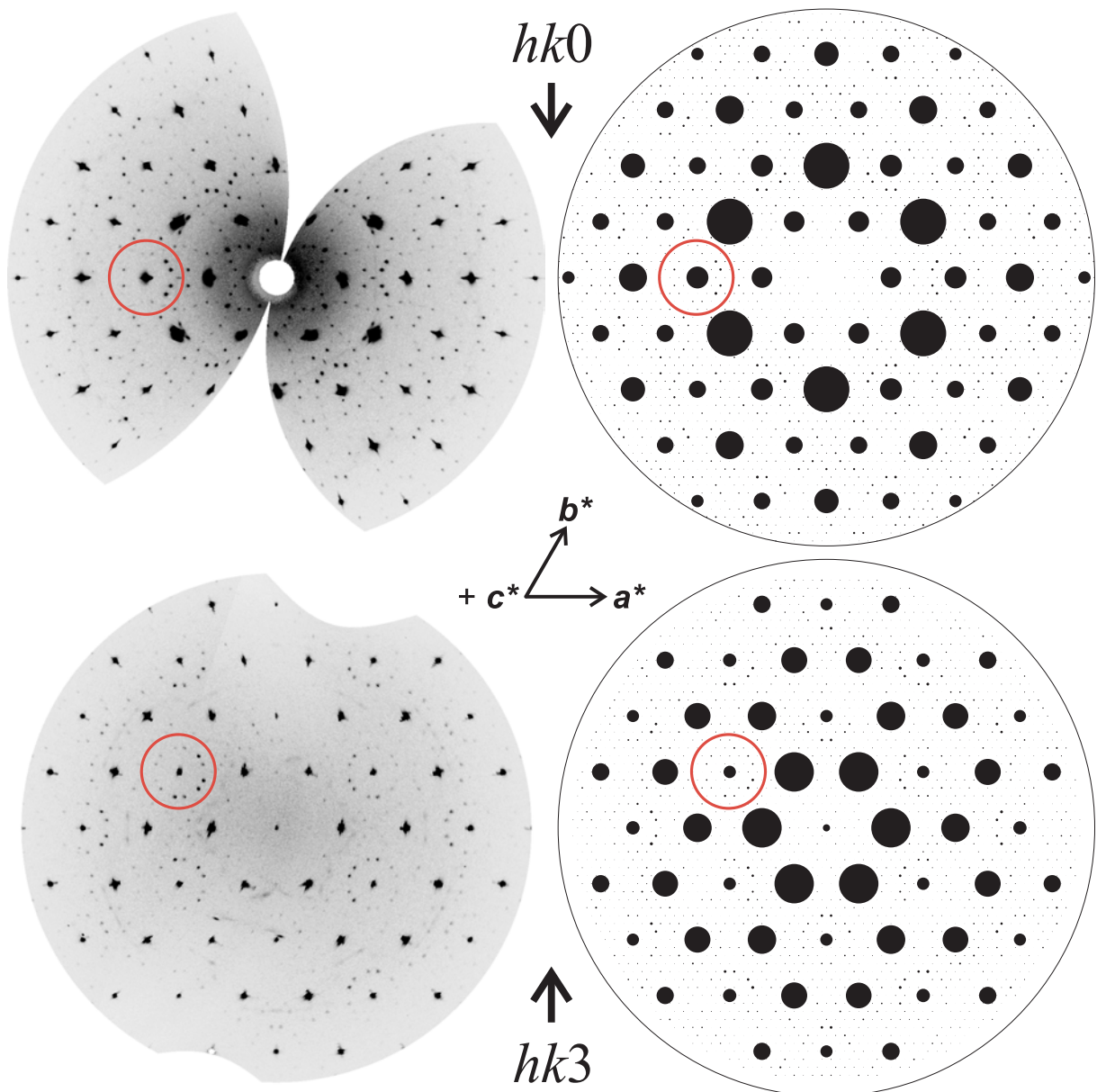


Abb. 306: Reziproke Schnitte $hk0$ und $hk3$ des IrZn_2 (swe07m; beobachtete Schnitte links, berechnete Schnitte rechts; Erläuterungen im Text).

Die in Abb. 306 gegenübergestellten Beugungsbilder werden vor allem von den Basisstrukturreflexen einer ω -artigen Struktur (Elementarzelle: $a \approx 418\text{ pm}$, $c \approx 269\text{ pm}$) dominiert, dennoch wird auch die Intensitätsverteilung der schwachen Überstrukturreflexe gut durch das zugrundeliegende Zwillingsmodell wiedergegeben (siehe z. B. den rot eingekreisten Bereich in Abb. 306).

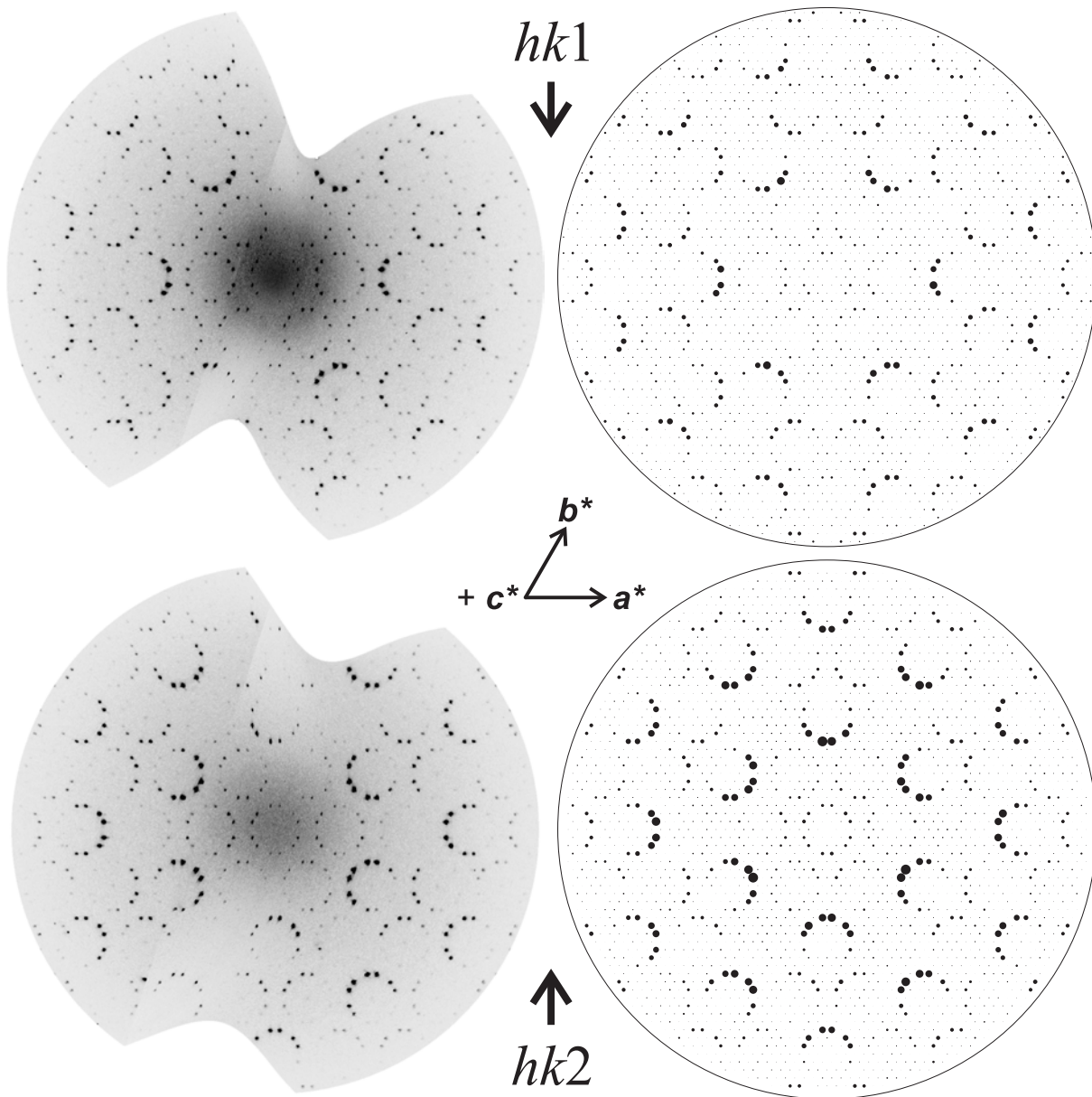


Abb. 307: Reziproke Schnitte $hk1$ und $hk2$ des IrZn_2 (swe07m; beobachtete Schnitte links, berechnete Schnitte rechts; Erläuterungen im Text).

Die in Abb. 307 gegenübergestellten Beugungsbilder bestehen ausschließlich aus Überstrukturreflexen, die in einem charakteristischen Zwölfecksmuster angeordnet sind (Zwölfecke mit alternierenden Seitenlängen im Verhältnis $1 : \sqrt{3}$), welches sich unmittelbar aus der anteilsgleichen Überlagerung zweier hexagonaler Elementarzellen mit $(\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a)$ -Metrik ergibt. Die halbmondartige Intensitätsmodulation der einzelnen Zwölfecke kann als typisches Kennzeichen bereits auf einzelnen Bildplatten erkannt werden (siehe hierzu Abb. 282) und wird für die Gesamtheit aller Zwölfecke in ausgezeichneter Weise durch das zugrundeliegenden Zwillingsmodell wiedergegeben.

Die in Abb. 308 gewählte Indizierung entspricht einer Basisstrukturelementarzelle mit $a \approx 418 \text{ pm}$, $c \approx 269 \text{ pm}$ (der Schnitt mit $hk \frac{2}{3}$ hier entspricht daher dem mit $hk2$ in Abb. 307). Während in der Schicht $hk0$ keine Überstrukturreflexe beobachtet werden können (vgl. $hk0$ in Abb. 306), zeigen sich die für die Überstruktur charakteristischen Zwölfecke mit halbmondförmig-

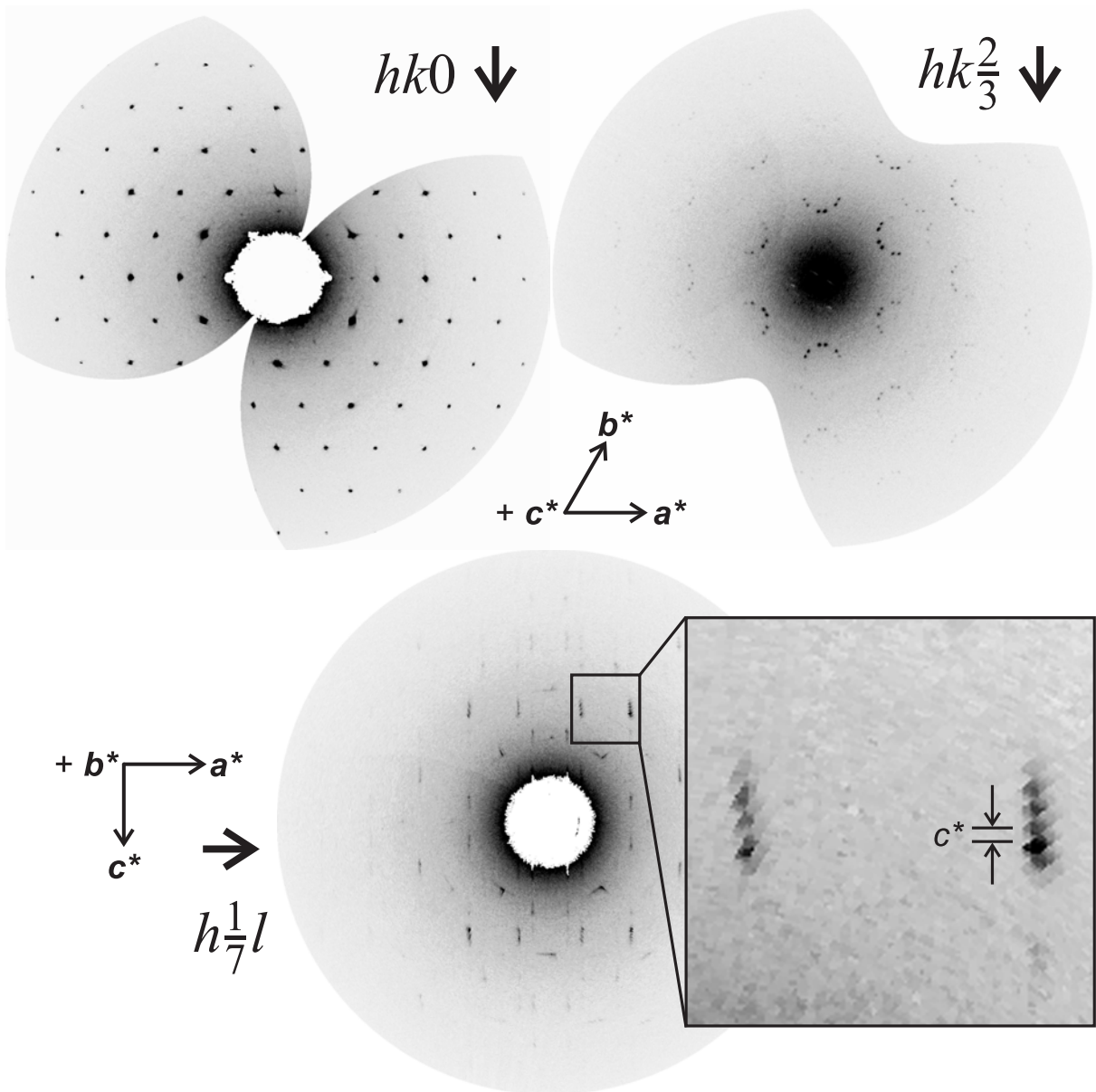


Abb. 308: Reziproke Schnitte $hk0$, $hk\frac{2}{3}$ und $h\frac{1}{7}l$ des IrZn₂ (sfcta; Erläuterungen im Text).

ger Intensitätsmodulation in der Schicht $hk\frac{2}{3}$. In einer senkrechten Blickrichtung, hier repräsentiert durch den Schnitt $h\frac{1}{7}l$, beobachtet man diffuse Streifen längs c^* , deren Intensitätsverteilung perlschnurartig moduliert ist. Die daraus abgeschätzte Translationsperiodizität im Realraum beträgt mindestens 5 nm .

Teil VII

Experimente zu alternativen Methoden zur Synthese binärer Ir–Zn-Phasen

25 Synthesen nach der pseudo-isopiestic Methode

Einleitung Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zweier pseudo-isopiesticer Experimente zur Herstellung binärer Ir–Zn-Legierungen vorgestellt. Eine ausführliche Beschreibung der zugrundeliegenden Methode und ihrer thermodynamischen Begründung, ihre Vor- und Nachteile im Hinblick auf die Synthese intermetallischer Phasen, sowie detaillierte Angaben zur praktischen Durchführung, einschließlich einer Skizze der verwendeten Reaktionsapparatur, finden sich in Abschnitt 5.5.

Phänomenologie der pseudo-isopiesticen Experimente Die Umsetzung eines aus Ir-Folie bestehenden Probenkörpers zur binären Legierung mit Zn in pseudo-isopiesticen Experimenten¹⁵⁴ weist einige Charakteristika auf, auf die im folgenden eingegangen wird. Der Verlauf der Reaktion wird durch einen vorher-nachher Vergleich der Probenkörper illustriert (Abb. 309).

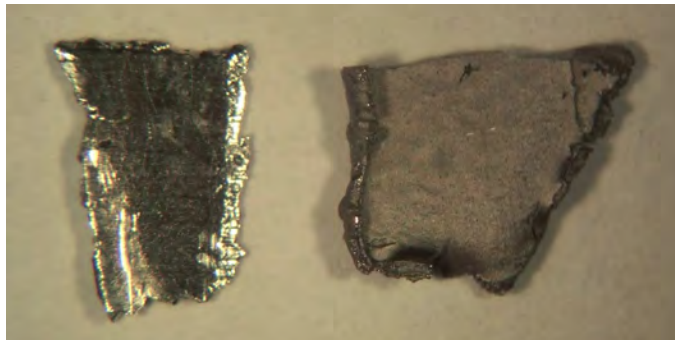


Abb. 309: Aussehen zweier (unterschiedlicher) Probenkörper vor und nach der Durchführung des pseudo-isopiesticen Experimentes. Abgebildet sind je ein Stück einer Ir-Folie (links) und das einer daraus entstandenen Ir–Zn-Legierung (rechts).

Aus einem metallisch glänzenden, silberfarbenen Stück Ir-Folie wird ein mattgraues Stück binärer Legierung. Einige bemerkenswert erscheinende Besonderheiten der durchgeführten Experimente sind:

- (ii) die Umsetzung verläuft unberücksichtigt des notwendigen Volumenzuwachses im wesentlichen unter Formerhalt des Probenkörpers ab. Lediglich an den Rändern (Bruchkanten) des Probenkörpers wird eine unregelmäßig ausgeprägte Verdickung beobachtet (Abb. 310), während Querschnitte durch den Probenkörper durch eine annähernd gleichbleibende Dicke ausgezeichnet sind (Abb. 313),

¹⁵⁴In Kooperation mit Klaus W. Richter, Universität Wien.

- (iii) die umgesetzten Probenkörper zeigen einen bemerkenswert starken mechanischen Zusammenhalt, der den von gesinterten Pulverpresslingen derselben Legierungen weit übersteigt, und nur von der Zähigkeit der nicht umgesetzten Ir-Folie übertroffen wird,
- (iv) die Oberfläche der umgesetzten Probenkörper ist vergleichsweise ebenmäßig und weist ähnliche mikrostrukturell-morphologische Merkmale auf wie die eingesetzte Ir-Folie vor der Umsetzung (Abb. 311).
- (v) die Umsetzung Ir-reicher Proben ist unvollständig (Abb. 313) und für die Ir-reichsten Proben, d. h. jene, die im Temperaturgradienten in der heißesten Zone präpariert wurden, wird sogar ein systematischer Massenverlust beobachtet.

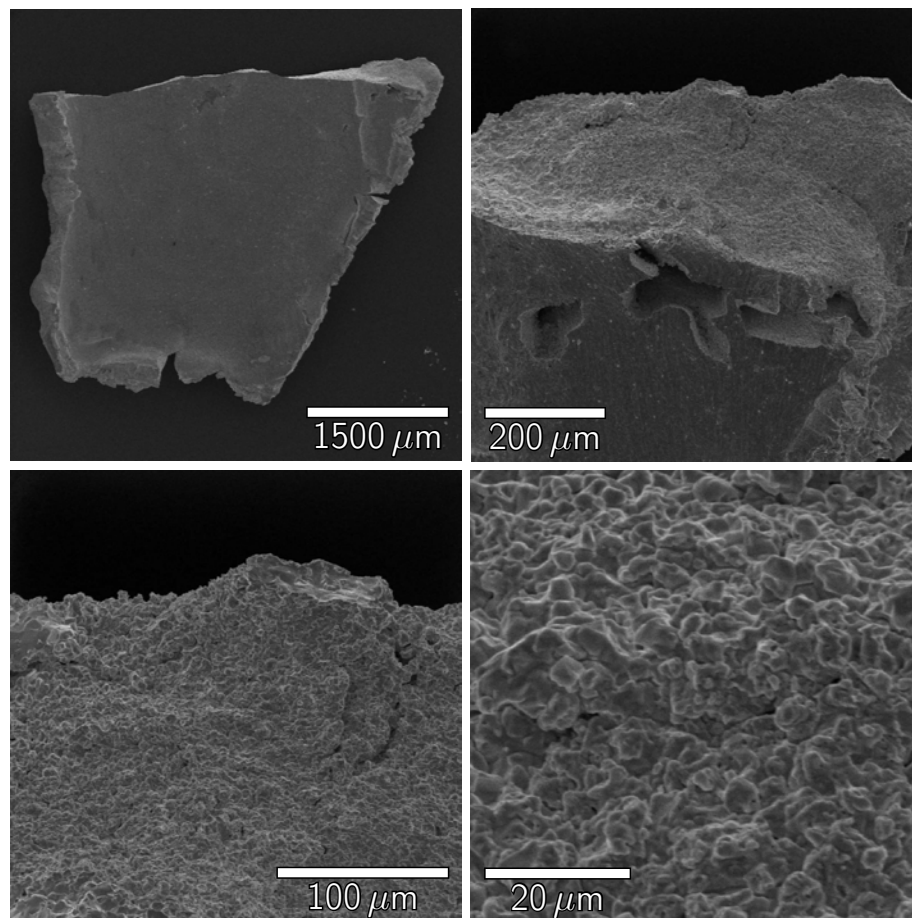


Abb. 310: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Probenkörpers aus Abb. 309. Von oben links nach unten rechts verlaufend erhöht sich die Vergrößerung der rechten oberen Ecke des Legierungskörpers. Der Maßstab der höchsten Vergrößerung entspricht hierbei exakt dem in Abb. 311 gewählten. Im direkten Vergleich zur Abbildung der Basisflächen des Probenkörpers (Abb. 311 rechts) erscheint die Oberfläche der Bruchkanten grobkörniger und ohne erkennbar ausgezeichnete Mikrostruktur. Die Porosität der Oberfläche ist jedoch immer noch erheblich geringer ausgeprägt, als dies bei gesinterten Pulverpresslingen zu beobachten ist (nicht abgebildet).

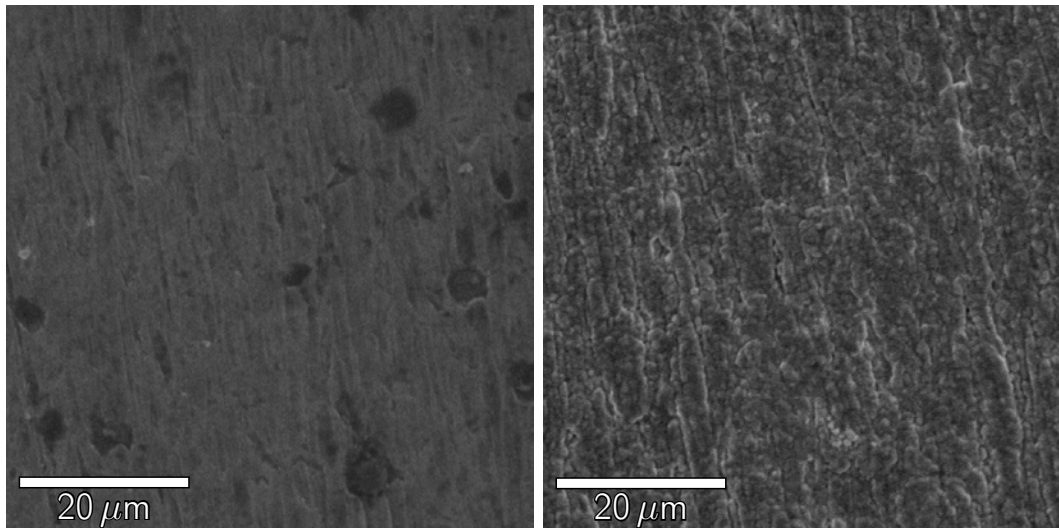


Abb. 311: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen der Oberfläche der verwendeten Ir-Folie (links) und des umgesetzten Probenkörpers (rechts). In beiden Fällen ist eine oberflächliche Strukturierung der Basisflächen längs einer ausgezeichneten Richtung erkennbar (in den Bildern jeweils leicht schräg von oben nach unten verlaufend).

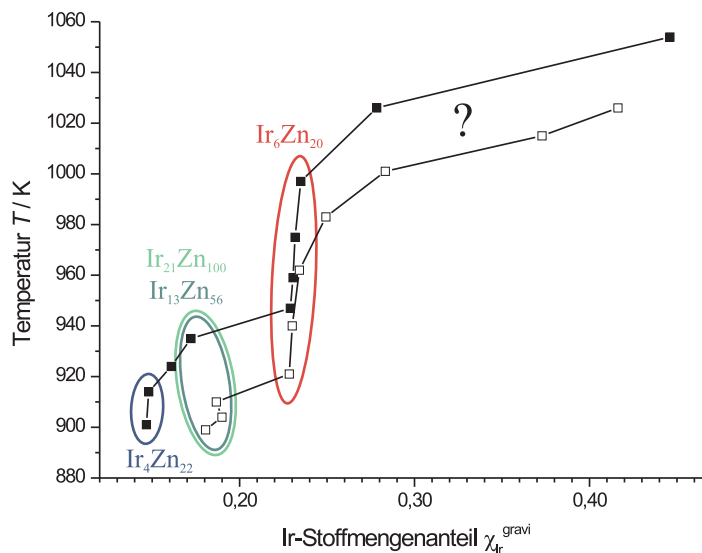


Abb. 312: Auftragung der Probestemperatur T gegen die gravimetrisch bestimmten Ir-Stoffmengenanteile $\chi_{\text{Ir}}^{\text{gravi}}$. Kennzeichnung der Meßpunkte: ■ = Experiment kr i, □ = Experiment kr ii. Farblich hervorgehoben sind die homogenen Zustandsbereiche der γ -Messingphasen $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ (blau) und $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ (rot), sowie das Phasenfeld der pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ und $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ (hell-/dunkelgrün), zwischen denen sich jeweils ein Koexistenzgebiet (Mischungslücke) befindet. Das Vorliegen eines Koexistenzgebietes wird hierbei durch den annähernd horizontalen Verlauf der pseudo-isopiestic „Gleichgewichtskurve“, welche die einzelnen Meßpunkte verbindet, angezeigt. Demgegenüber besitzt die Gleichgewichtskurve innerhalb eines Homogenitätsgebietes eine von Null verschiedene Steigung. In dem mit einem Fragezeichen markierten Bereich jenseits der Phase $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ stimmen die gravimetrisch bestimmten Ir-Stoffmengenanteile nicht mehr mit denen der pulverdiffraktometrischen Phasenzuordnung überein, es gilt: $\chi_{\text{Ir}}^{\text{gravi}} \gg \chi_{\text{Ir}}^{\text{real}}$.

Quantitative Resultate Die Ergebnisse zweier nach der pseudo-isopiestic Methode durchgeführten Experimente sind in Abb. 312 und Tab. 171 zusammengefasst. Die Abb. 312 illustriert hierbei bereits die in Tab. 172 zusammengestellten Angaben zur Phasenzuordnung. Als Ergebnis beider Experimente konnte der zwischen der kubischen γ -Messingphase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ und der rhomboedrischen γ -Messingphase $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ bestehende Phasenbestand abgesichert werden.

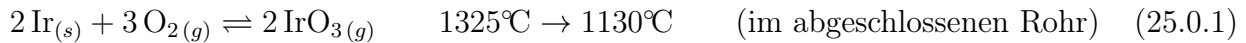
Tabelliert sind die Einwaagen m_{Ir} an Edelmetall vor dem Experiment, die Temperaturen T der Probenziegel bezüglich der *Kelvin*- und *Celsius*-Skala, die Auswaagen m_{IrZn_x} der Legierungen nach dem Experiment, aus Differenzwägungen bestimmte Stoffmengenanteile x^{gravi} für Zn bzw. Ir, nach Gl. (5.5.4) berechnete Zn-Dampfdrucke $p_{\text{Zn}}(T)$ und daraus nach Gl. (5.5.5) bestimmte Zn-Aktivitäten a_{Zn} in einfacher und logarithmischer Darstellung.

Tab. 171: Ergebnisse zweier nach der Pseudo-Isopiestic Methode durchgeführter Experimente.

Probe	m_{Ir}/g	T/K	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$m_{\text{IrZn}_x}/\text{g}$	$x_{\text{Zn}}^{\text{gravi}}$	$x_{\text{Ir}}^{\text{gravi}}$	$p_{\text{Zn}}(T)/\text{bar}$	a_{Zn}	$\ln a_{\text{Zn}}$
Reservoir	0	883	610	0	1	0	0,018	1	0
kr i-1	0,1269	901	628	0,37799	0,8533	0,1467	0,025	0,724	-0,322
kr i-2	0,0918	914	641	0,27158	0,8520	0,1480	0,031	0,579	-0,547
kr i-3	0,1123	924	651	0,31148	0,8391	0,1609	0,037	0,489	-0,715
kr i-4	0,0979	935	662	0,25799	0,8278	0,1722	0,044	0,408	-0,896
kr i-5	0,1112	947	674	0,23859	0,7710	0,2290	0,053	0,337	-1,088
kr i-6	0,1326	959	686	0,28319	0,7695	0,2305	0,064	0,279	-1,276
kr i-7	0,1454	975	702	0,30943	0,7683	0,2317	0,082	0,219	-1,518
kr i-8	0,0987	997	724	0,20798	0,7650	0,2350	0,113	0,159	-1,838
kr i-9	0,1002	1026	753	0,18856	0,7216	0,2784	0,168	0,107	-2,237
kr i-10	0,1634	1054	781	0,23244	0,5540	0,4460	0,242	0,074	-2,601
kr i-11	0,1575	1077	804	0,16258	0,0866	0,9134	0,321	0,056	-2,886
kr i-12	0,1150	1096	823	0,11475					
kr i-13	0,1182	1114	841	0,11775					
kr i-14	0,1545	1128	855	0,15384					
kr i-15	0,1073	1139	866	0,10645					
Reservoir	0	859	586	0	1	0	0,011	1	0
kr ii-1	0,08524	899	626	0,21687	0,8195	0,1805	0,024	0,750	-0,287
kr ii-2	0,09315	904	631	0,22830	0,8101	0,1899	0,026	0,687	-0,375
kr ii-3	0,10832	910	637	0,26889	0,8133	0,1867	0,029	0,620	-0,479
kr ii-4	0,07075	921	648	0,15208	0,7716	0,2284	0,035	0,514	-0,665
kr ii-5	0,08722	940	667	0,18649	0,7699	0,2301	0,048	0,377	-0,977
kr ii-6	0,07751	962	689	0,16374	0,7658	0,2342	0,067	0,267	-1,322
kr ii-7	0,10519	983	710	0,21296	0,7507	0,2493	0,092	0,195	-1,636
kr ii-8	0,06125	1001	728	0,11396	0,7167	0,2833	0,119	0,150	-1,894
kr ii-9	0,06007	1015	742	0,09444	0,6271	0,3729	0,145	0,124	-2,088
kr ii-10	0,07596	1026	753	0,11219	0,5837	0,4163	0,168	0,107	-2,237
kr ii-11	0,09680	1035	762	0,12535	0,4644	0,5356	0,189	0,095	-2,356

Die in Tab. 171 dargestellten Ergebnisse sind zum überwiegenden Teil in sich konsistent, mit Ausnahme der Ir-Probenkörper, die sich in der heißesten Zone des Temperaturgradienten befanden und die der Differenzwägung zufolge an Masse *verloren* habe (Proben kr i-12 bis kr i-15). Es ist sogar so, daß der Massenverlust Δm mit einem Korrelationskoeffizienten von $R = -0,995$ linear

mit der Temperatur T zunimmt, d. h. die Differenzmasse $\Delta m = m_{\text{IrZn}_x} - m_{\text{Ir}}$ wird mit zunehmender Temperatur betragsmäßig größer: $\Delta m = -13,9(10) \times 10^{-6} T + 0,015(1)$. Eine Erklärung dieses Phänomens ist auf der Grundlage des derzeitigen Wissenstandes schwierig, zumal es sich nicht um einen zufälligen Fehler zu handeln scheint. Eine Möglichkeit, den beobachteten Massenverlust zu erklären, läge darin, anzunehmen, daß ein geringer Teil des Ir bei hohen Temperaturen und in Anwesenheit kleiner Mengen an Sauerstoff durch eine chemische Transportreaktion verloren geht. Der durch die Gleichgewichtsreaktion



beschriebene chemische Transport von Ir über das Trioxid IrO_3 wurde von *Schäfer* et al. erforscht, der hierzu anmerkt: „Damit die Abscheidung von IrO_2 unterbleibt, müssen hinreichend hohe Temperaturen und nicht zu große Sauerstoffdrucke gewählt werden“.^[219,855] Die Erhitzung von Ir in Luft führt oberhalb von 800°C zu signifikanten Massenverlusten in der Größenordnung von bis zu drei Prozent der Ausgangsmasse in der Stunde.^[856] Im Sauerstoffstrom verflüchtigt sich Ir merklich oberhalb von 400°C .^[857] Eine ausführliche Studie von *Jehn* et al., weist auf die starke Temperatur- und Druckabhängigkeit des Phänomens hin.^[858] Eine Übersicht über gleichartige Experimente geben [857] und die darin zitierte Literatur. Die Thermodynamik der Bildung von IrO_3 berichtet [859]. Im Gegensatz dazu beträgt die Verflüchtigungsrate von reinem Ir im Vakuum bei der niedrigsten bestimmten Temperatur von 1600°C in der Größenordnung von $10^{-10} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (bei 900°C (extrapoliert) $\approx 10^{-17} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).^[210]

Die Zuordnung der Resultate zum Phasenbestand des Ir–Zn-System erfolgte aufgrund der gravimetrischen Ergebnisse (siehe Tab. 172: Erwartete Phase(n)) und anhand gemessener Pulverdiffraktogramme (siehe Tab. 172: Gefundene Phasen(n)). Da der Phasenbestand des Ir–Zn-Systems aufgrund unabhängiger Experimente im wesentlichen bekannt ist, liefert die röntgenographische Analyse der Pulverproben eindeutige Aussagen darüber, welche Phase oder welches Phasengemenge in der jeweils untersuchten Probe tatsächlich vorliegt.

Der Vergleich der gravimetrisch und pulverdiffraktometrisch getroffenen Phasenzuordnung zeigt eine neuerliche Diskrepanz auf, und zwar ebenfalls solche Proben betreffend, die sich in der heißen Zone des Temperaturgradienten befanden, dem Ergebnis nach aber nicht vollständig umgesetzt wurden. Der naheliegende Grund hierfür ist eine unzureichende Gleichgewichtseinstellung, die auf die ausgeprägte Inertheit des Ir zurückgeführt werden kann.¹⁵⁵ Im Ergebnis führt eine unvollständige Umsetzung des Ir zur Bildung *Zn-reicherer* Phasen, als aufgrund des Massenzuwachses zu erwarten wäre. Dies soll am Beispiel der Probe kr ii-7 erläutert werden, für die rasterelektronenmikroskopisch und mittels EDX der Nachweis einer unvollständigen Umsetzung erbracht werden konnte:

Ausgehend vom Ergebnis der Differenzwägung berechnet sich für die Probe kr ii-7 ein Ir-Stoffmengenanteil von $\chi_{\text{Ir}}^{\text{gravi}} = 24,93\%$, der damit nahezu exakt der Idealzusammensetzung des IrZn_3

¹⁵⁵Ähnlich gelagerte Experimente im Pt–Zn-System haben auch für die Pt-reichsten Proben innerhalb von zwei Wochen zu Ergebnissen geführt, die mit einer vollständigen Einstellung des Gleichgewichtszustandes im Einklang stehen. Die hierbei verwendeten experimentellen Bedingungen (Reaktionszeiten) scheinen sich allerdings nicht ohne weiteres auf pseudo-isopiestiche Experimente mit Ir übertragen zu lassen, was bei zukünftigen Experimenten zu berücksichtigen wäre. Auf die Verwendung von reaktiverem Ir-Pulver/Mohr wurde verzichtet, da eine möglicherweise auftretende, den Erfolg des Experiments gefährdende, elektrostatische Aufladung der pulverförmigen Edukte/Produkte befürchtet wurde.

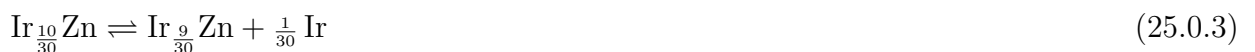
Tab. 172: Gegenüberstellung der gravimetrisch erwarteten und röntgenographisch nachgewiesenen Phasen in den pseudo-isopiestic Experimenten entstammenden Proben. Die mit einem Strich abgetrennten und durch einen Asterisk gekennzeichneten Proben zeigen jeweils stark voneinander abweichende Ergebnisse zumeist unvollständig abgelaufener Umsetzungen an. Für einige Ergebnisse der mittels *Rietveld*-Verfeinerung aus den Pulverdaten pseudo-isopiestic hergestellter Proben bestimmten Gitterparameter des $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ siehe Tab. 55.

Probe	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	Erwartete Phase(n)	Gefundene Phase(n)
kr i-1	14,67	$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$	$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$
kr i-2	14,80	$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$	$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$
kr i-3	16,09	$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22} + \text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$	$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22} + \text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$
kr i-4	17,22	$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$	$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$
kr ii-1	18,05	$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100} + \text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$	$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100} + \text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$
kr ii-3	18,67*	$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100} + \text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$	$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$
kr ii-2	18,99*	$\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$	$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100} + \text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$
kr ii-4	22,84	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$
kr i-5	22,90	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$
kr ii-5	23,01	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$
kr i-6	23,05	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$
kr i-7	23,17	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$
kr ii-6	23,42	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$
kr i-8	23,50	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$
kr ii-7	24,93*	IrZn_3	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$
kr i-9	27,84*	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19} + \text{IrZn}$	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$
kr ii-8	28,33*	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19} + \text{IrZn}$	$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$
kr ii-9	37,29*	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19} + \text{IrZn}$	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$
kr ii-10	41,63*	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19} + \text{IrZn}$	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19} + \text{IrZn}$
kr i-10	44,60*	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19} + \text{IrZn}$	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19} + \text{IrZn}$
kr ii-11	53,56*	$\text{IrZn} + \text{Ir}(\text{Zn})$	$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19} + \text{IrZn}$
kr i-11	91,34*	$\text{Ir}(\text{Zn})$	$\text{Ir}(\text{Zn})$

entspricht. Die pulverdiffraktometrische Phasenanalyse zeigt jedoch das Vorliegen von phasenreinem $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ an, d. h. der Zn-reicheren Nachbarphase des Zweistoffsystems. Den stöchiometrischen Gesetzmäßigkeiten zufolge und entsprechend der Formulierung



bleibt eine nicht umgesetzte Menge elementaren Iridiums zurück. Der Anschaulichkeit wegen normiert man auf die Anzahl der Zn-Atome und erhält mit



eine Gleichung, welche die Konstanz der aufgenommenen Masse an Zink verdeutlicht. Gl. (25.0.3) läßt sich entnehmen, daß nur bei vollständiger Umsetzung die Gleichheit des gravimetrisch bestimmten und des phasenbezogenen Ir-Stoffmengenanteils gewährleistet ist.

Die für Teile der Probenkörper anzunehmende unvollständige Umsetzung der verwendeten Ir-Folie konnte für die Probe kr ii-7 rasterelektronenmikroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 313).

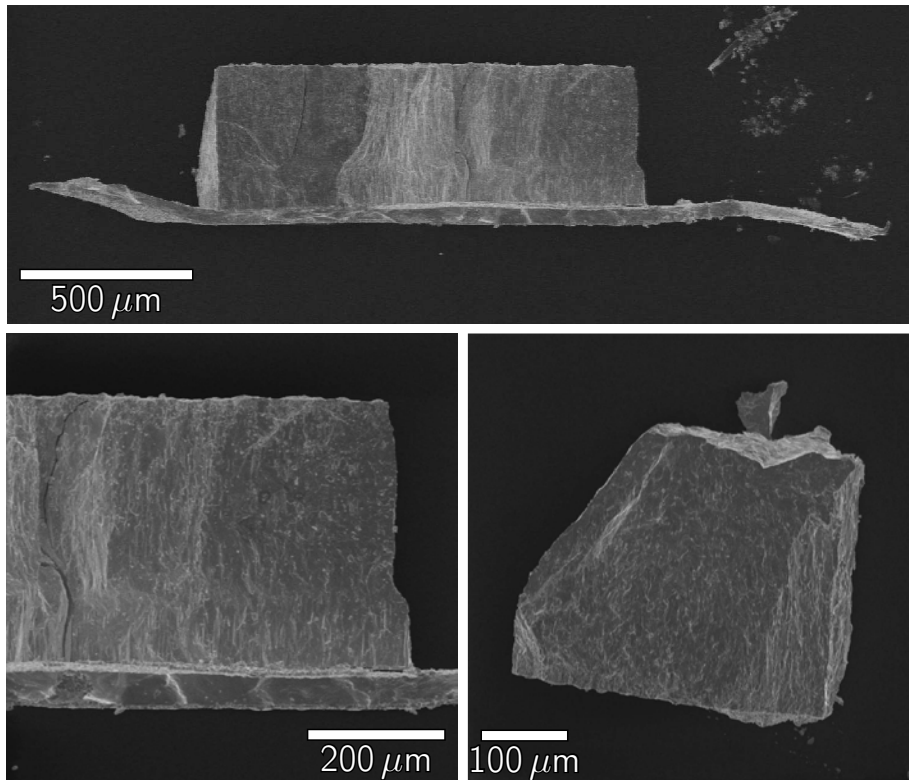


Abb. 313: Nachweis der unvollständigen Umsetzung des Ir für die pseudo-isopiestic synthetisierte Probe kr ii-7. Abgebildet sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen eines Bruckstückes der teilreagierten Ir-Folie (oben) und eine Ausschnittsvergrößerung daraus (unten links), sowie das Bild eines separierten Legierungspartikels (unten rechts). Die Ir-Folie ist in den zuerst genannten Bildern als horizontal verlaufendes Band zu erkennen, das in seinem mittleren Teil mit einer etwa neun mal so dicken Schicht einer binären Legierung der Zusammensetzung $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ verbunden ist.

Beim Auseinanderbrechen des Probenkörpers in kleinere Stücke blieb ein größerer folienartiger Teil an diesem haften, der mittels EDX-Analysen als nicht umgesetzter Rest der ursprünglich eingesetzten Ir-Folie identifiziert werden konnte ($\chi_{\text{Ir}}^{\text{EDX}} = 98(3)$). Für die aufgelagerte und mechanisch relativ fest verbundene Legierungsschicht wurde nach derselben Methode ein stoffmengenbezogener Ir-Gehalt von $\chi_{\text{Ir}}^{\text{EDX}} = 23(1)$ ermittelt, was exakt dem Erwartungswert für die Phase $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ entspricht.

Die Dicke der Ir-Folie betrug vor der Durchführung des Experimentes $250 \mu\text{m}$. Nach erfolgter Umsetzung wuchs die Dicke des Probenkörpers (Ir + Ir-Zn-Legierung) auf einheitlich $460 \mu\text{m}$ an, wovon im Mittel $50 \mu\text{m}$ auf die nicht umgesetzte Ir-Folie entfielen. Daraus läßt sich ein Ir-Volumenanteil von $\varphi_{\text{Ir}}^{\text{REM}} \approx 10,87\%$ abschätzen. Aus der stöchiometrischen Gl. (25.0.3) läßt sich mithilfe der in Klammern angegebenen Größen ($M_{\text{Ir}} = 192,217 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{Zn}} = 65,39 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho_{\text{Ir}} = 22,65 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}} = 10,99 \text{ g cm}^{-3}$) ein Ir-Volumenanteil von $\varphi_{\text{Ir}}^{\text{ideal}} \approx 2,5\%$ berechnen, was möglicherweise darauf hinweist, daß das entstandene $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ etwas Zn-reicher ist, als es die Idealzusammensetzung erwarten ließe (denkbar wäre auch ein Einfluß der Form des vorgelegten Ir, insofern die Dichte der Ir-Folie unter Umständen geringer anzusetzen ist, als es dem für Ir-Einkristalle ermittelten Wert entspricht).

Schlußfolgerungen Die quantitative Auswertung der Ergebnisse der pseudo-isopiesticen Experimente offenbaren die Stärken und Schwächen dieser Methode in ihrer Anwendung auf die Synthese binärer Ir–Zn-Phasen. Zum einen gelingt es, einen nennenswerten Teil des Phasenbestandes in einem einzigen Experiment reproduzierbar darzustellen¹⁵⁶. Insbesondere gestattet der Verlauf der pseudo-isopiesticen „Gleichgewichtskurve“ (*T* vs. $\chi_{\text{Ir}}^{\text{gravi}}$) eine Möglichkeit zur Abschätzung der Lage von Koexistenzgebieten und der Ausdehnung von Homogenitätsgebieten innerhalb eines Phasendiagramms. Dadurch war es beispielsweise möglich den Nachweis einer merklichen Phasenbreite für die rhomboedrische γ -Messingphase Ir₆Zn₂₀ zu erbringen. Auf der anderen Seite zeigen die ersten für das Ir–Zn-System durchgeführten Experimente Schwierigkeiten bei der Erzeugung von im Gleichgewicht befindlichen Legierungsproben. Unter Umständen kann dieses Problem einfach durch eine entsprechend zu ermittelnde Verlängerung der Reaktionszeit behoben werden. Möglicherweise sind aber aufgrund der Inertheit des Ir prinzipiell keine Ir-reicheren Präparate als solche mit einem Ir-Stoffmengenanteil von $\chi_{\text{Ir}} \approx 23\%$ zugänglich. Auch hinsichtlich der Zugänglichkeit der Zn-reichsten Phasen des Systems besteht weiterer Forschungsbedarf. Insofern zur Erreichung eines ausreichend hohen Zn-Dampfdrucks die Reservoirtemperatur nicht beliebig nahe an den Schmelzpunkt des Zn, der die theoretisch maximal erreichbare untere Grenze der Reservoirtemperatur darstellt, abgesenkt werden kann, besteht auch hier die Möglichkeit einer Einschränkung der prinzipiellen Anwendbarkeit der Methode zur Synthese der Zn-reichsten Phasen.

26 Synthesen ausgehend von Ir₄(CO)₁₂ und Zn

Einleitung Die Carbonylverbindung Ir₄(CO)₁₂ bildet aus mehreren Gründen eine geeignete Vorläufersubstanz zur Umsetzung des in Form eines Metallspiegels abgeschiedenen Ir mit cokondensiertem Zn. Neben der chemisch definierten Zusammensetzung liegt der Vorteil vor allem in der Möglichkeit zur vollständigen und rückstandsfreien Zersetzung in metallisches Ir und gasförmiges CO bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen. Darüberhinaus ist es mit guten Ausbeuten auf relativ einfachem Wege aus leicht verfügbaren, kommerziell erhältlichen Edukten synthetisierbar, und, im Fall einer ausgedehnten Nutzung als Vorläufersubstanz, selbst auch in größeren Mengen käuflich erwerbbar. Zu Testzwecken wurde allerdings eigens hergestelltes Ir₄(CO)₁₂ verwendet. Über dessen Synthese und Charakterisierung, sowie die Ergebnisse der testhalber durchgeführten Umsetzungen informieren die folgenden Abschnitte.

26.1 Synthese von Tetrairidiumdodekacarbonyl Ir₄(CO)₁₂

Die Darstellung des in dieser Arbeit zur Synthese binärer intermetallischer Ir–Zn-Phasen Anwendung findenden Ir₄(CO)₁₂ ist auf dreierlei Wegen versucht worden. Die erste Methode der Umsetzung in einem Autoklaven ähnelt der zuerst veröffentlichten Synthese durch *Hieber* et al.,^[190] berücksichtigt aber darüber hinaus die Erkenntnisse von *Pruchnik* et al.,^[196] auf denen auch der

¹⁵⁶In gewissem Sinne handelt es sich um eine Art der Hochdurchsatzmethode, deren Anwendung in der präparativen Festkörperchemie Gegenstand neuester Forschungen ist.^[860]

zweite Ansatz in einem dickwandigen Duranglasreaktor beruht. Als Alternative kann die Methode nach *Garlaschelli* et al. gelten,^[195] die als drittes Verfahren angewendet wurde und ebenfalls eine Synthese des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ bei niedrigen Temperaturen und Drücken erlaubt.

26.1.1 Synthese von wasserfreiem IrCl_3 als Ausgangssubstanz

Die in Abschnitt 5.2 beschriebene Synthese von wasserfreiem IrCl_3 über den Weg der Chlorierung elementaren Iridiums führt zu einem Produkt, das noch deutliche Mengen nicht umgesetzten Ir-Metalls enthält (Abb. 314).

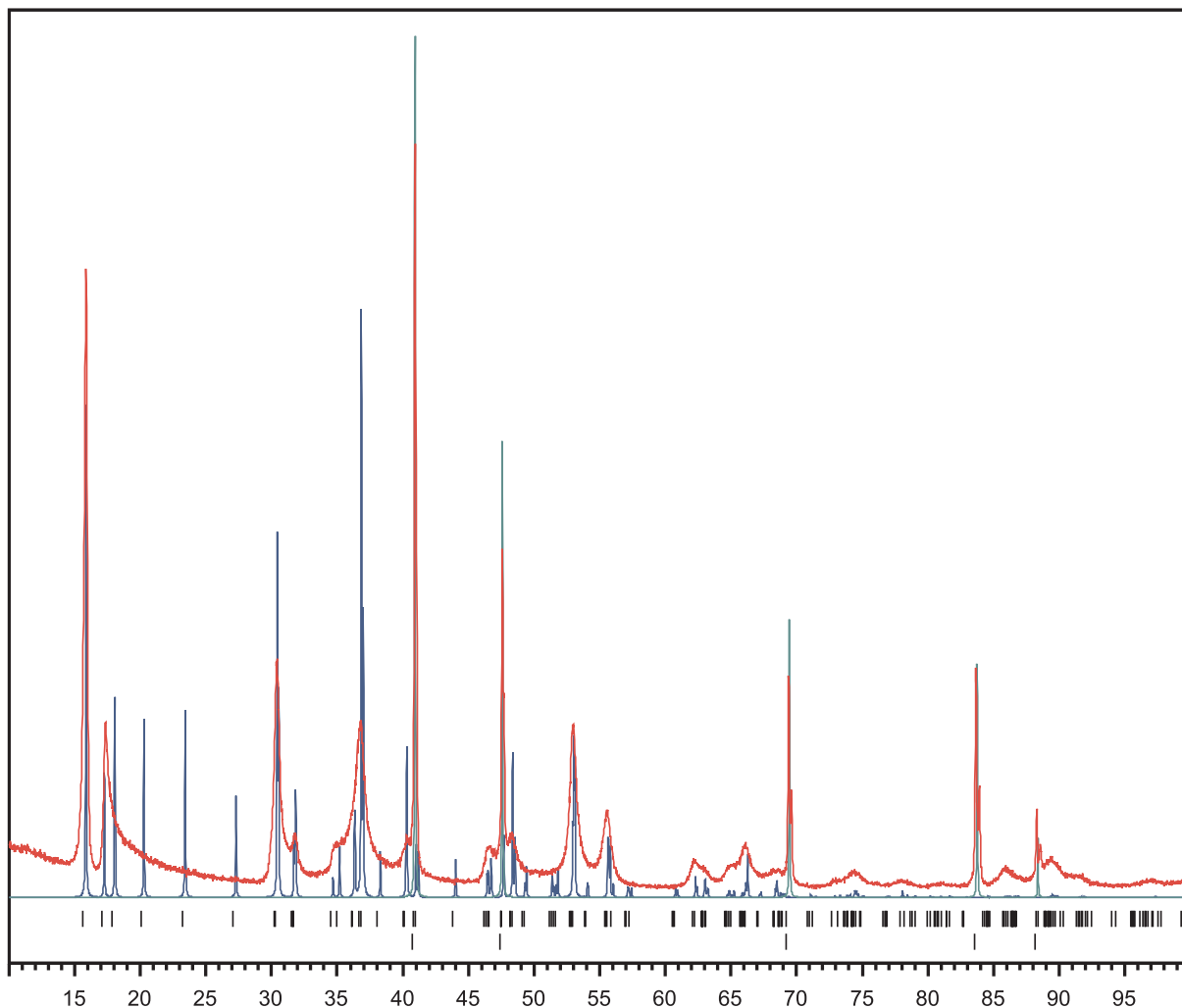


Abb. 314: Pulverbeugungsdiagramm des wasserfreien IrCl_3 (md01). Vergleich des beobachteten (rote Kurve) und der berechneten (blaue bzw. grüne Kurve für $\alpha\text{-IrCl}_3$ bzw. Ir) Pulverdiffraktogramme. Aufgetragen ist die relative Intensität I_{rel} in Abhängigkeit vom Beugungswinkel $2\theta/^\circ$ im Intervall $10 < 2\theta/^\circ < 100$. Die berechneten *Bragg*-Orte sind durch senkrechte Linien markiert ($\alpha\text{-IrCl}_3$ oben, Ir unten). Das röntgenographisch untersuchte Produkt entstammt der direkten Chlorierung von Ir-Metall und enthält noch signifikante Mengen hiervon (Massenanteil $\omega \approx 3\%$). Die direkte Chlorierung des Ir-Metalls bei 600°C liefert die α -Modifikation des IrCl_3 in feinkristalliner Form.^[861] $\alpha\text{-IrCl}_3$ bildet eine Schichtstruktur und fällt in der Regel stark fehlgeordnet an.^[862] Das vorgestellte Pulverdiffraktogramm belegt dies eindrucksvoll anhand der erheblich unterschiedlichen Reflexbreiten der anwesenden Phasen Ir und $\alpha\text{-IrCl}_3$, sowie der ausgeprägten Asymmetrie in der Reflexform im Falle der $\alpha\text{-IrCl}_3$ -Reflexe. Die kristallographischen Daten des $\alpha\text{-IrCl}_3$ bzw. $\beta\text{-IrCl}_3$ sind in [862] bzw. [861] berichtet.

Experimentell findet man außerdem, daß sich wasserfreies IrCl_3 im Gegensatz zur hydratisierten Form kaum zum $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ umsetzen läßt (nach der im Anschluß beschriebenen Methode). Aus

diesem Grund – und mit Erfolg – wurde in der Folge käuflich erworbenes $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu diesem Zweck verwendet.

26.1.2 Aus IrCl_3 und HCOOH im Autoklaven:

In einen Tefloneinsatz mit einem Fassungsvermögen von 2,5 ml wurden 33 mg (0,11 mmol) wasserfreies Iridiumtrichlorid IrCl_3 und 1 ml (26,51 mmol) konzentrierte Ameisensäure HCOOH ($\beta = 0,98$) vorgelegt. Das Teflongefäß wurde, mit einem Teflondeckel verschlossen, in eine Umarmelung aus Stahl gegeben und mit einem massiven Stahldeckel inklusive eingelegter Berstscheiben druckfest eingeschlossen. Der maximal zulässige Druck betrug 40 bar, was allerdings weit über der Abschätzung des bei der Reaktion zu erwartenden Druckes lag. Den so vorbereiteten Autoklav erhitzte man für die Dauer von zwei Tagen auf 110°C einer herkömmlichen Laborheizplatte. Zur Sicherheit befand sich der gesamte Aufbau hinter einer Schutzscheibe und in einem geschlossenen, gutziehenden Abzug. Nach Beendigung der Reaktion und vollständigem Auskühlen des Autoklaven an der Luft wurde dieser entspannt und nach erfolgtem Druckausgleich das mit etwas zusätzlicher Ameisensäure aufgenommene Produkt im Vakuum eingengt. Den hierbei anfallenden grünlichen Feststoff befreite man schließlich am Vakuum einer Öldiffusionspumpe vollständig von allen flüchtigen Anteilen (bm01a).

Als Ergebnis der Umsetzung wurde, von unvermeidbaren Verlusten durch die Art der Aufbereitung abgesehen, fast quantitativ das Edukt IrCl_3 zurückgewonnen. Pulverdifraktometrisch konnte kein $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ nachgewiesen werden, wohl aber geringe Mengen metallischen Iridiums. Als Grund für die nicht erfolgte Umsetzung wird vermutet, daß der aus der Zersetzung der Ameisensäure resultierende CO-Partialdruck für die Carbonylierung von *wasserfreiem* IrCl_3 nicht ausreicht.

26.1.3 Aus $\text{IrCl}_3/\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und HCOOH im Duranglasreaktor:

Parallel zur Umsetzung im Stahlautoklaven erfolgte eine analoge Reaktion in einem Reaktor aus dickwandigem Duranglas (siehe 315 für dessen Aufbau). Bei deutlich geringerer maximaler Druckbelastung, $p_{\text{CO,max}} \approx 10$ bar, besaß diese Vorgehensweise den Vorteil, daß mit einer maximalen Füllmenge von ≈ 12 ml ein etwa fünf mal größeres Reaktionsvolumen als im Autoklavenversuch nutzbar war. Dementsprechend wurden in diesem Experiment zunächst 600 mg (2,01 mmol) wasserfreies Iridiumtrichlorid IrCl_3 (bm01b) bzw. 600 mg (1,70 mmol) Iridiumtrichloridtrihydrat $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (whirco) in 5 ml (132,54 mmol) konzentrierter Ameisensäure HCOOH suspendiert und unter Rühren für zwei Tage auf 110°C erhitzt. Der Reaktor tauchte hierbei, den Duranglaseinsatz mittels einer Teflondichtung abgeschlossen, bis leicht über den Meniskus der im Innern befindlichen Suspension in ein Ölbad ein. Man darf davon ausgehen, daß dadurch eine sehr viel direktere und daher effizientere Wärmeübertragung und Aufrechterhaltung einer konstanten Reaktionstemperatur zu gewährleisten war. Auch hier befand sich der gesamte Aufbau hinter einem Schutzschild in einem Abzug und zusätzlich über einer Metallwanne.

Neben den bereits geschilderten Vorzügen, wird die Möglichkeit zur direkten Beobachtung der stattfindenden Reaktion und ihres Fortschreitens als bedeutendster Vorteil des Duranglasreaktors erachtet. Im Falle des wasserfreien IrCl_3 konnte so z. B. über die Dauer der Reaktion keine



Abb. 315: Reaktor mit Glaseinsatz zur Synthese des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. Das Reaktionsgefäß aus Duranglas (Außendurchmesser = 16 mm, Wandstärke = 2 mm, Länge = 140 mm) wird zur Umsetzung in den seitlich geöffneten Edelstahlmantel gesteckt und durch Aufschrauben des Ventilaufsatzes verschlossen. Den Abschluß des Glasreaktors bildet ein fest montierter, dicht schließender Tefloneinsatz.

wesentliche Veränderung des Zustandes der Suspension oder ihrer Farbe beobachtet werden. Tatsächlich isolierte man auch hier mehrheitlich das eingesetzte IrCl_3 (bm01b).

Erst bei einem Wechsel zu dem besser wasserlöslichen, Iridiumtrichloridtrihydrat als Ausgangsstoff konnte eine deutliche Reaktion beobachtet werden (whirco): Das als grün-gelbe Suspension in 98 %iger HCOOH vorgelegte $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zersetzte sich innerhalb von zwei Stunden zu einem von einer bräunlichen Lösung umspülten schwarzen Feststoff. Die Zersetzung setzte einige Zeit nach Beginn der Aufheizphase ein und war bereits vor dem Erreichen der Endtemperatur von $106\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig abgeschlossen (nämlich bei $\approx 97\text{ }^\circ\text{C}$; der Siedepunkt von Ameisensäure beträgt $101\text{ }^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung), die Temperatur von $106\text{ }^\circ\text{C}$ entspricht Refluxbedingungen). Im Verlauf von eineinhalb Stunden bei $106\text{ }^\circ\text{C}$ ließ sich der schwarze Feststoff weiterhin beobachten, allerdings mit merklich schwindender Menge bei gleichzeitiger Farbveränderung der zuvor bräunlichen in eine intensiv kornblumenblaue Lösung (siehe hierzu 324 A, B). Deren Farbe trat insbesondere durch leichtes Schütteln und Beobachtung von Lösungsbereichen geringerer Schichtdicke zutage. Nachdem die Lösung weitere zwölf bis 15 Stunden am Rückfluß gehalten worden war, befand sich schließlich der gesamte schwarze Feststoff in Lösung/Suspension. Die so erzeugte Lösung entspricht der in Tab. 175 und Abb. 324 Erwähnung findenden *Stammlösung* und ihre chemische Natur stellt ein Problem von eigenständigem Interesse dar (siehe Abschnitt 26.4). Aus der Lösung ließ sich $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ als langsam ausfallender Niederschlag gewinnen, allerdings wenig reproduzierbar und in keiner Weise wie in der entsprechenden Literatur^[196] beschrieben. Zudem wird darin das intermediäre Auftreten einer tiefblauen Lösung an keiner Stelle erwähnt. Die Beobachtungen sind mehrfach in gleicher Weise reproduziert worden (z. B. Probe zq10). Das erhaltene $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ist von gelber, leicht grünstichiger Farbe, was sich durch das pulverdiffraktometrisch nachgewiesene Vorhandensein von elementarem Iridium (*iridium black*) erklären läßt. Alle weiteren Reflexe können dem $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ zugeordnet werden.

26.1.4 Aus ethanolischer $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Suspension durch CO-Gaseinleitung:

Die Synthese nach der Methode von *Garlaschelli*^[195] erwies sich als die zuverlässigere Variante zur Herstellung von reinem $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$:

Der Aufbau bestand aus einem Dreihalskolben als Reaktionsgefäß mit mittig aufgesetztem Intensivkühler und seitlich versehen mit einem Gaseinleitungsrohr sowie einem Stopfen. Auf dem Intensivkühler befand sich ein Blasenähler (Rückschlagventil) nach *Stutz* und daran anschließend eine, über einen PVC-Schlauch verbundene, Pasteurpipette, in der eine Rückschlagsicherung aus Kupferdraht eingelassen war und die der Vernichtung von überschüssigem CO durch Abfackeln diente. Das CO-Gas wurde über ein Druckminderventil einer Druckgasflasche entnommen und der Apparatur über einen Dreiweghahn zugeführt, an dessen anderen Anschluß eine Verbindung zur einer Druckgasflasche mit Schutzgas (Argon) bestand. Der Apparatur waren in gebräuchlicher Weise eine Reihe von Waschflaschen vorgeschaltet (vgl. Abb. 13), von denen eine, mit Paraffinöl befüllt, als vorgeschalteter Blasenähler diente.

Zur Reaktion wurden 2 g $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in einen Dreihalskolben vorgelegt, worauf die Apparatur während einer Stunde mit Ar geflutet wurde. In einem Stickstoffkolben wurden 140 mL EtOH mit 10 Vol% Wasser entgast (durch zweimaliges Einfrieren unter Vakuum und Auftauen unter Schutzgas) und anschließend in den Dreihalskolben überführt. Die entstandene Suspension wurde bei einer Ölbadtemperatur von 110 °C für einen Zeitraum von 4 h am Reflux gehalten und dabei CO in die Suspension eingeleitet (mit etwa 3 Blasen/s). Die zu Beginn grün-braune Suspension färbte sich nach etwa 1 h rot-braun, im weiteren Verlauf hellte sich die Suspension zunehmend auf und ging mehr und mehr in Lösung, bis nach etwa zwei Stunden eine klare, gelborangene Lösung erhalten wurde. Die Lösung wurde über Nacht unter CO-Atmosphäre stehen gelassen. Am nächsten Morgen hatte sich aus der honiggelben Lösung ein feiner, kanariengelber Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde unter Schutzgas abfiltriert, je zweimal mit 16 ml destilliertem Wasser, 12 ml Aceton und 6 ml Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet (1,5 h bei 5×10^{-2} mbar). Der Niederschlag erwies sich als röntgenographisch reines $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (0,150 g; 0,136 mmol; 10%). Der Mutterlauge im Dreihalskolben wurden unter Schutzgas 33 ml einer Na_2 -Citrat-Lösung der Konzentration $c = 1$ mol/l zugegeben und unter Rühren und refluxieren weiterhin CO eingeleitet. Die Lösung nahm daraufhin eine rot-orangene Farbe an und ein weiterer Niederschlag bildete sich. Man führte die Gaseinleitung noch über mehrere Stunden unter Rühren und Refluxieren fort und kühlte dann unter Co-Atmosphäre auf Raumtemperatur ab. Anschließend filtrierte man die Lösung vom Niederschlag ab, den man wie bereits beschrieben aufbereitete. Die röntgenographische Untersuchung des erhaltenen Produkts zeigte $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ mit Spuren von elementarem Ir, passend zur leicht grünstichigen Farbe (hervorgerufen durch kleine Mengen *iridium black*). Zusammen mit dem zuvor abgetrennten Niederschlag ergab sich eine Gesamtausbeute von 60% (z. B. zq14), was annähernd der in der Literatur^[195] genannten Ausbeute von 65% entspricht.

Die Abtrennung des über Nacht ausgefallenen $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ bereits an dieser Stelle ist durch die ausgezeichnete Reinheit des entstandenen Produkts empfohlen, allerdings unter permanenter Aufrechterhaltung der Schutzgasatmosphäre, da es ansonsten zum Ausfallen von elementarem Ir (*iridium black*) kommen kann und zur Verunreinigung der später ausfallenden Hauptmenge des Produktes. Ir-Metall bildet sich außerdem auch dann, wenn der CO-Partialdruck im Laufe



Abb. 316: Synthese des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ durch CO-Gaseinleitung in eine wässrig-ethanolische Suspension von $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Methode III, [195]). Abgebildet sind eine Seitenansicht des Reaktionsgefäßes (links), eine Nahaufnahme in gleicher Blickrichtung (mitte), sowie eine Draufsicht des mit einem Gaseinleitungsrohr versehenen Dreihalsrundkolbens. Gezeigt ist hierbei der Synthesefortschritt nach sechsständigem Refluxieren und zwölfständigem Stehenlassen (bei konstantem CO-Gasstrom) und *vor* der Zugabe der wässrigen $\text{Na}_2\text{H-Citrat}$ -Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$). Aus der klaren, bernsteinfarbenen Reaktionslösung sind bereits große Mengen des feinkristallinen, hellgelben $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ausgefallen.

der Reaktion eine kritische Grenze unterschreitet. Für diesen Fall ist in der Literatur [195] eine Aufreinigungsmethode beschrieben.

Das Pulverdiffraktogramm einer reinen Probe $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (fw01) ist in Abb. 317 gezeigt. Die daraus mittels *Rietveld*-Verfeinerung bestimmten hexagonalen Gitterparameter $a = 1329,4(1) \text{ pm}$ und $c = 897,3(1) \text{ pm}$ stimmen sehr gut mit den berichteten Werten^[215] von $a = 1329,0(3) \text{ pm}$ und $c = 898,1(2) \text{ pm}$ überein.

26.2 Charakterisierung des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$

Die Charakterisierung des hergestellten $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ erfolgte pulverdiffraktometrisch (Abb. 317) und an röntgenographisch reinen Präparaten zusätzlich infrarotspektroskopisch.

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte jeweils im Wellenzahlenbereich von $100 < \bar{\nu}/\text{cm}^{-1} < 4000$ als Nujolverreibung. Chemisch reine Produkte ließen sich im konkreten Fall nur über die Gaseinleitung von Kohlenstoffmonoxid herstellen (Methode nach *Garlaschelli et al.* : [195]). Für diese wurde eine vollständige Übereinstimmung des Infrarotspektrums mit den Literaturdaten^[863] gefunden (Tab. 173).

Die Probe zq10 enthielt darüber hinaus noch Spuren von Wasser (breite Bande bei $3501,5 \text{ cm}^{-1}$) und Ameisensäure (Banden bei $1617,5/1421,6/1291,9 \text{ cm}^{-1}$), die Probe zq14 war wasserfrei und frei von sonstigen IR-aktiven Verunreinigungen.

26.3 Umsetzungen mit Iridium in Form aufgedampfter Metallfilme

Synthesen Im einzelnen wurden die folgenden Reaktionen durchgeführt:

Qualitativ lassen sich nach Tab. 174 *zwei* Arten von Reaktionen unterscheiden, die jeweils als Test der Synthesemethode fungieren (*proof-of-principle*-Experimente):

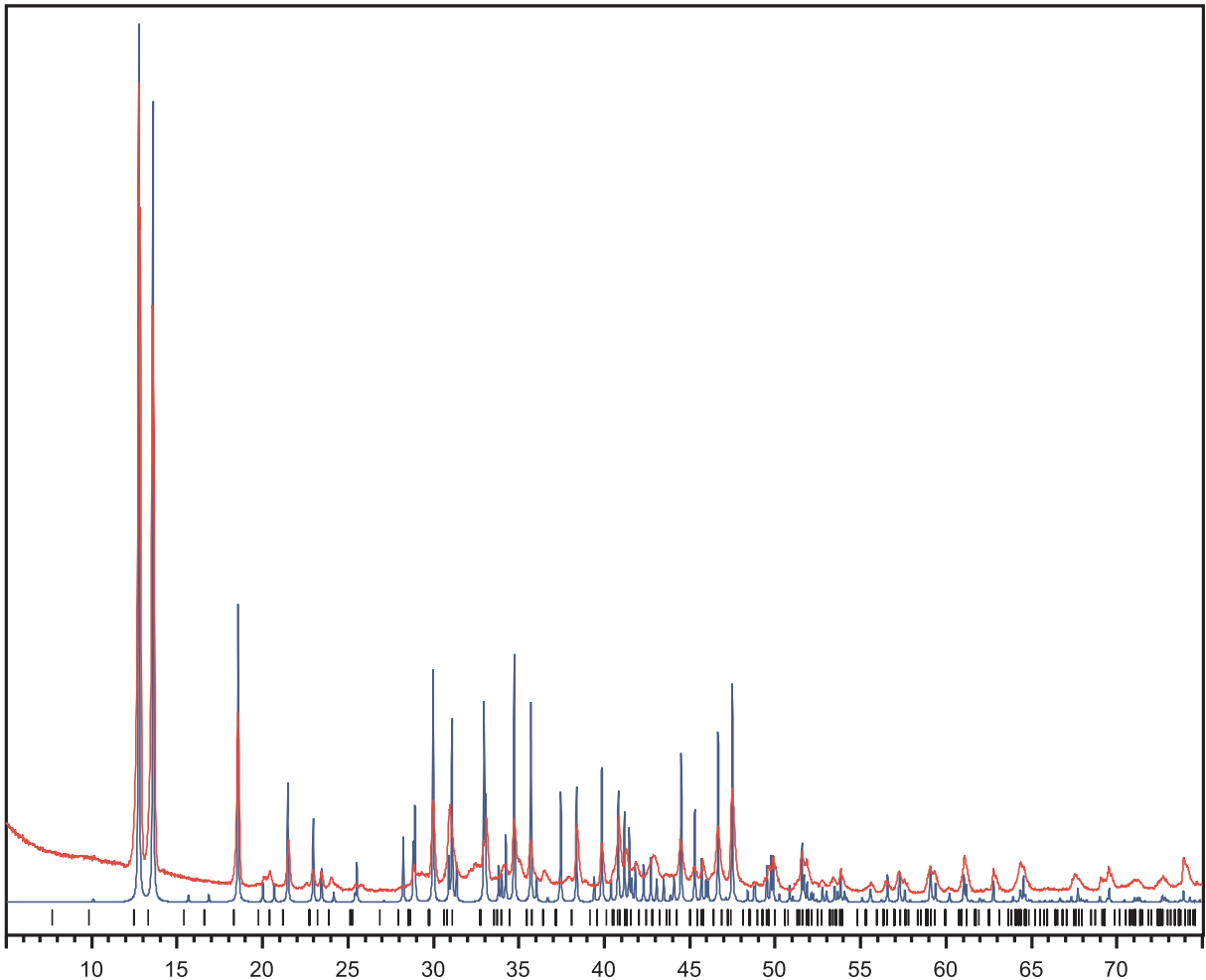
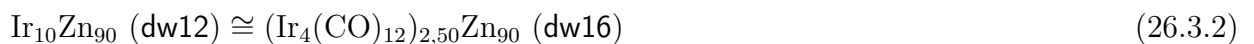
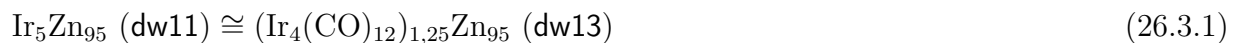


Abb. 317: Vergleich des beobachteten (rote Kurve) und berechneten (blaue Kurve) Pulverdiffraktogramms des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (fw01). Aufgetragen ist die relative Intensität I_{rel} in Abhängigkeit vom Beugungswinkel $2\theta/^\circ$ im Intervall $5 < 2\theta/^\circ < 75$. Die berechneten *Bragg*-Orte sind durch senkrechte Linien markiert.

- (i) Experimente zur thermischen Zersetzung des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ zum Zwecke der Abscheidung von metallischem Ir in Form von dünnen Filmen \Rightarrow Proben dw03, dw09 und dw10; Einsatz von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ als Reinsubstanz, sowie
- (ii) Experimente zur Reaktivität der erzeugten Metallfilme gegenüber Zn \Rightarrow Proben dw13 und dw16; Einsatz von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ und Zn im Gemisch; Proben dw11 und dw12 als jeweilige Kontrolle.

Dabei gelten folgende Entsprechungen



Thermische Zersetzung des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ Für die nachfolgenden Umsetzungen der Ir-Metallfilme mit Zn zu intermetallischen Phasen schien es zunächst vorteilhaft, die Zersetzung und nachfolgende Reaktion zusammen bei einer dann möglichst niedrig zu wählenden Reaktionstemperatur vorzunehmen. Nach Literaturangaben^[170] schmilzt $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ als Reinsubstanz unter Zersetzung bei etwa 210 °C.

Tab. 173: Ergebnisse der IR-Spektroskopie an $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. Bei der Angabe der Literaturdaten wurden nur solche Wellenzahlen angegeben, die auch in mindestens einer eigenen Messung beobachtet werden konnten. Eine vollständige Auflistung gibt [863]. Die ausgelassenen Wellenzahlen charakterisieren hierbei sämtlich nur schwache bis mittelstarke Banden bzw. solche, die nur als Schultern starker Banden in Erscheinung treten, so daß die Nichtbeobachtung in den eigenen Messungen auf die geringe Stärke der Banden oder die unzureichende Auflösung des Spektrometers bzw. auf das Auftreten beider Effekte in Kombination zurückzuführen ist. Probenform: neat = unverdünnt, als Feststoff gemessen; KBr = als KBr-Preßling gemessen. Bandenstärke: m = mittel, s = stark, vs = sehr stark. Schwingungsmoden: $\nu(\cdot)$ = Valenzschwingung; $\delta(\cdot)$ = Torsionsschwingung. n.b. = nicht beobachtet.

ν/cm^{-1} ([863]) neat, 100 K	Stärke	Zuordnung	ν/cm^{-1} (zq10) KBr, RT	ν/cm^{-1} (zq14) KBr, RT
2056	vs	$\nu(\text{CO})$	2055,5	2054,8
2022	s	$\nu(\text{CO})$	2019,5	2020,9
531	s	$\delta(\text{IrCO})$	529,7	530,0
497	vs	$\delta(\text{IrCO})$	494,8	495,4
472,5	m	$\nu(\text{Ir-C})$	469,2	470,0
442	vs	$\nu(\text{Ir-C})$	439,8	440,2
163	vs	$\nu(\text{Ir}_4)$	n.b.	159,9

mit Spuren von H_2O und HCOOH wasserfrei,
spektroskopisch rein

Tab. 174: Experimente zur Umsetzung mit Ir in Form aufgedampfter Metallfilme. ^a auf den reinen Metallgehalt bezogen; ^b auf Höchsttemperatur vorgeheizter Röhrenofen, Abschrecken der Probe durch ein Wasserbad.

Probe	Einwaage/mg			Temperaturprogramm
	Ir	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	Zn	
dw03	–	49,69 ^a	–	200 bzw. 300°C (1 d) ^b
dw09	–	10,01	–	RT \rightarrow 120°C/h \rightarrow 400°C (1 d) \rightarrow 120°C/h \rightarrow RT
dw10	–	10,10	–	RT \rightarrow 120°C/h \rightarrow 600°C (1 d) \rightarrow 120°C/h \rightarrow RT
dw11	26,9	–	173,5	RT \rightarrow 120°C/h \rightarrow 600°C (7 d) \rightarrow 120°C/h \rightarrow RT
dw12	49,3	–	151,0	RT \rightarrow 120°C/h \rightarrow 800°C (7 d) \rightarrow 120°C/h \rightarrow RT
dw13	–	10,0	25,3	RT \rightarrow 120°C/h \rightarrow 600°C (1 d) \rightarrow 120°C/h \rightarrow RT
dw16	–	10,2	26,0	RT \rightarrow 120°C/h \rightarrow 800°C (1 d) \rightarrow 120°C/h \rightarrow RT

Erste Versuche zur thermischen Zersetzung des Carbonyls fanden daher bei 200 °C statt, wobei auch nach dem Ablauf eines Tages noch keine Zersetzungsreaktion eingesetzt hatte (dw03a). Bei 300 °C und gleich langer Reaktionsdauer fand sich nur ein Teil des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ zersetzt vor, und zwar in der Form eines die pulverige Ausgangsform des Carbonyls bewahrenden, anthrazitfarbenen Ir-Mohrs (dw03b; Abb. 318 unten links).

In dieser Form erwies sich das pulverförmige Ir als hochreaktiv, kurz nach dem Öffnen der Ampulle an der Luft erfolgte eine mit einem lauten Knall einhergehende Verpuffung des feinverteilten Metalls (vgl. hierzu die Anmerkungen zur Explosivität der Platinmetalle in Abschnitt 4). Ein Großteil des unzersetzten $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ hatte sich dagegen durch Sublimation befördert an der kältesten Stelle der Ampulle in Gestalt von gut ausgebildeten, kanariengelben, transparenten Ein-



Abb. 318: Zur thermischen Zersetzung des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$: Kristalle des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (oben), durch Sublimation und Kristallisation aus pulverförmigem $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (unten rechts) erhalten (dw03). Als Produkt der thermischen Zersetzung entstand außerdem Ir-Mohr (unten links; eine Verfeinerung der Gitterkonstante liefert ein in der Tendenz leicht vergrößerte Elementarzelle für diese Form des Ir: $a = 384(1)$ pm). Die Größe der $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ -Kristalle und der Ir-Partikel liegt in der Größenordnung von 0,1 bis 1 mm.

kristallaggregaten abgeschieden (Abb. 318 oben). Anhand eines ausgewählten Exemplars wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt, die jedoch frühere Ergebnisse^[215] voll bestätigte, so daß auf eine ausführliche Diskussion an dieser Stelle verzichtet wird (vgl. Abb. 319).

Ein durchgängiger Metallfilm ließ sich bei dieser Temperatur jedoch nicht wahrnehmen; nur stellenweise trat eine Abscheidung des Metalls als dunkler Schleier auf der Innenfläche der Quarzglasampulle in Erscheinung.

Bei 400 °C war der eben beschriebene Effekt ausgeprägter zu beobachten, die Ampulle erschien in großen Teilen opak, auch ließ sich bereits eine Veränderung in der Oberflächenstruktur der Quarzglasampulle wahrnehmen (der *inneren* Oberfläche; dw09; vgl. Abb 320). In den Randbereichen der Filmbildung konnten Interferenzerscheinungen beobachtet werden (Abb. 321), die typisch für dünne Metallschichten sind.

Eine anthrazitfarbene, lichtundurchlässige, metallisch glänzende und stark reflektierende, sowie weitgehend homogen verteilte und gleichmäßig dicke Oberflächenbeschichtung durch metallisches Ir wurde erst bei 600 °C erreicht (dw10). In weiten Bereichen haftete dieser Film unmittelbar an der der Ampulleninnenwand, lediglich in einem Übergangsbereich war eine Ablösung von derselben zu beobachten, wobei der Metallfilm jedoch selbst durchgängig intakt geblieben war und stattdessen folienartig zusammengesoben erschien (Abb. 322).

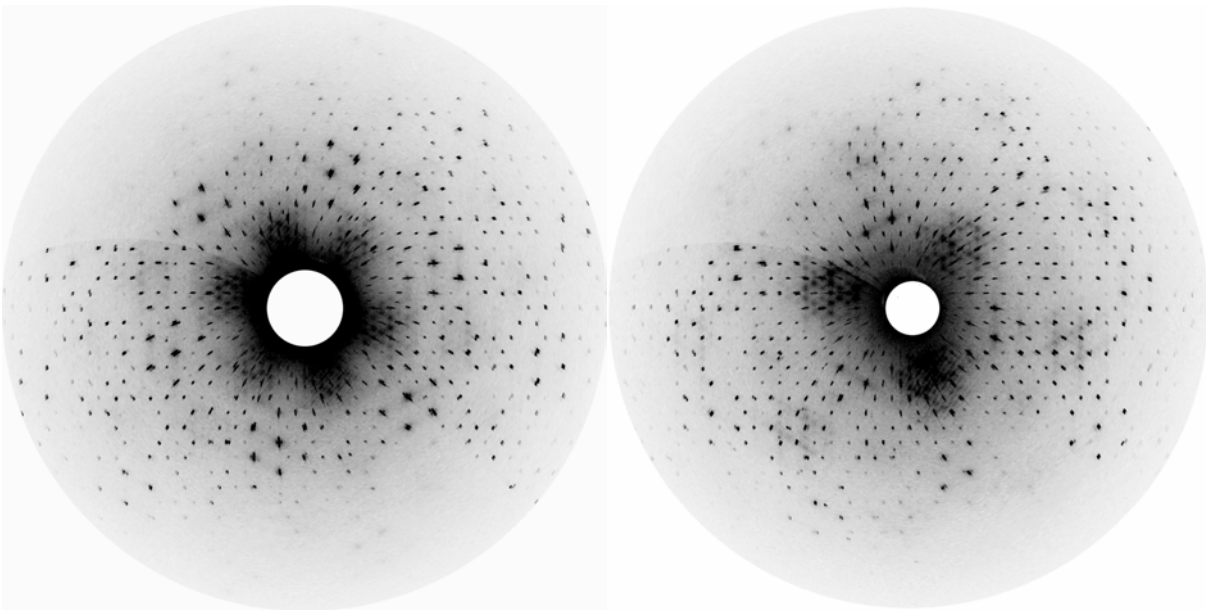


Abb. 319: Schnitte $hk0$ (links) und $hk2$ (rechts) des reziproken Raumes des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (dw03). Deutlich zu erkennen, ist die trigonale Symmetrie des Beugungsbildes (Raumgruppentyp: $P3$, Nr. 143) in Schichten hkl mit $l \neq 0$, sowie ausgeprägte diffuse Streuung, die im Einklang mit den berichteten Fehlordnungserscheinungen der Verbindung stehen.^[215]

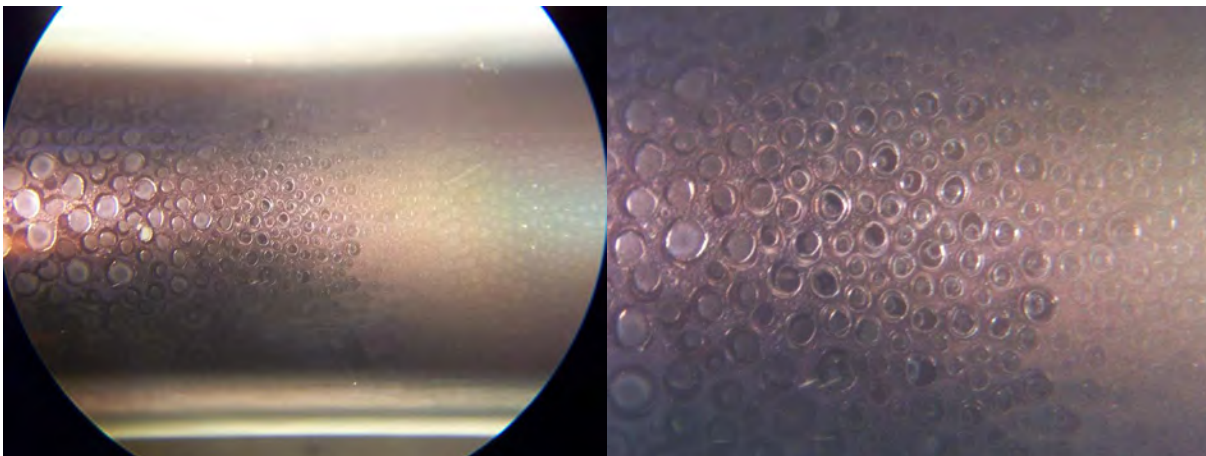


Abb. 320: Strukturierung der inneren Oberfläche (Innenwand einer Quarzglasampulle, Außendurchmesser: 8 mm) infolge der Abscheidung eines dünnen Ir-Films auf dieselbe (dw09). Der rechte Teil der Abbildung zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des im linken Teil der Abbildung zentral befindlichen Bereichs.

Nachdem auf diese Weise die minimale Temperatur zur Erzeugung von Ir-Metallfilmen der gewünschten Art bestimmt worden waren, wurden schrittweise Umsetzungen von Gemischen der Carbonylverbindung mit Zn untersucht.

Umsetzungen des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ mit Zn Die Umsetzung des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ mit Zn erfolgte, wie in Tab. 174 beschrieben. Als repräsentatives Ergebnis sind die Pulverdiffraktogramme der Proben dw12 und dw16 wiedergegeben (Abb. 323). Prinzipiell erhält man die gleichen Resultate wie bei einer direkten Umsetzung der reinen Elemente.

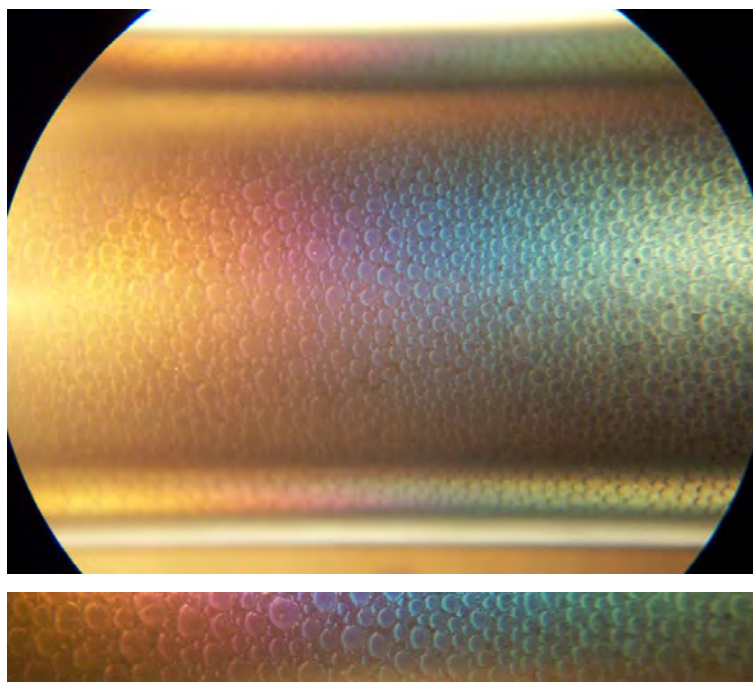


Abb. 321: Interferenzfarben als Resultat der Abscheidung eines nm-dicken Ir-Films auf der Innenwand einer Quarzglasampulle (dw09; Außendurchmesser: 8 mm).

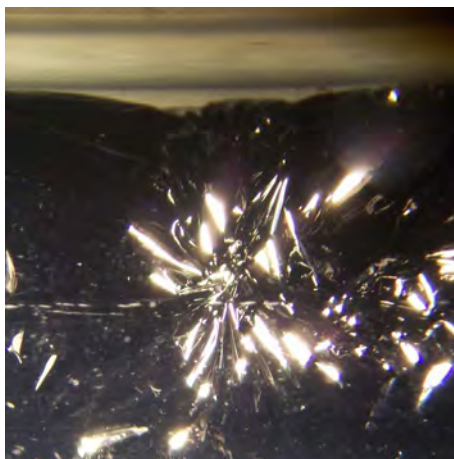


Abb. 322: Auf der Innenseite einer Quarzglasampulle abgeschiedener Ir-Film, zum Teil an der Ampulleninnenwand anhaftend, zum Teil folienartig und vielfach gefaltet davon abgelöst (siehe hierzu die Lücke zur Ampullenwand im oberen Teil der Abbildung; dw10). Man beachte die starken Lichtreflektionen der gefalteten Bereiche.

26.4 Zu den farbigen Reaktionsprodukten der Umsetzung von $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit HCOOH

Einleitung Nach Methode III durchgeführte Reaktionen führten im Gegensatz zur literaturbeschriebenen Synthese nicht zu einer quantitativen Umsetzung des $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zum $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, möglicherweise weil nicht ausreichend hohe CO-Partialdrucke während der Reaktion aufrechterhalten werden konnten (evtl. begründbar durch unbemerkt gebliebene Undichtigkeiten des Duranglasreaktors).

Vielmehr wurde nach Auflösung des hydratisierten Trichlorids eine intensiv kornblumenblaue Lösung erhalten (im folgenden auch „Stammlösung“ genannt), die sich unter Schutzgas, in der

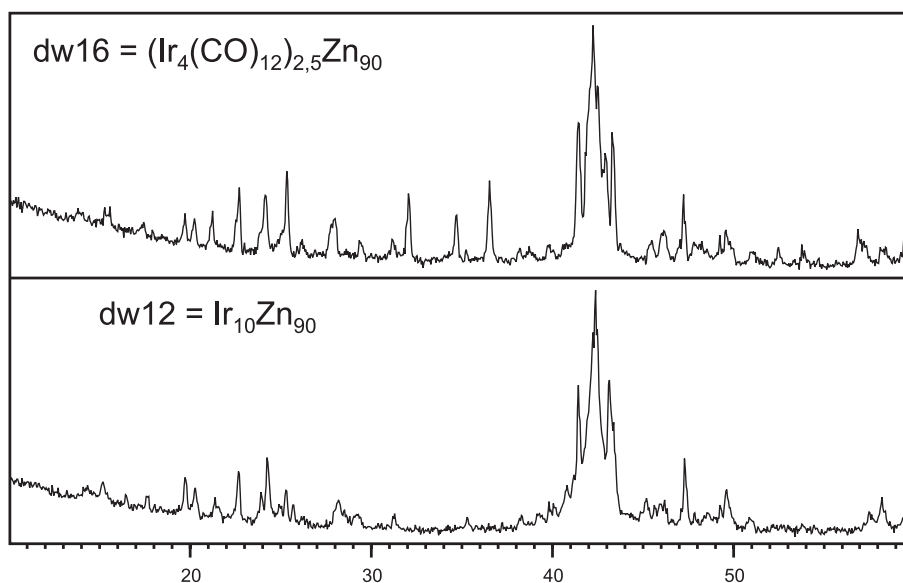


Abb. 323: *Proof-of-principle* der Reaktion von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ bzw. reinem mit Zn bei 800°C (1 d Reaktionszeit) im Vergleich zur direkten Umsetzung der Elemente (7 d Reaktionszeit). Aufgetragen ist die relative Intensität als $\sqrt{I_{\text{rel}}}$ (!) in Abhängigkeit vom Beugungswinkel $2\theta/^\circ$ im Intervall $10 < 2\theta/^\circ < 60$. In beiden Fällen erhält man gut kristalline Proben der erwarteten Zn-reichen Legierung (IrZn_9). Im Fall der $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}/\text{Zn}$ -Probe beobachtet man außerdem Reflexe von ZnO, was nahelegt, daß eine Reaktion mit dem Sauerstoff des CO-Moleküls stattfindet.

Kälte und vor Licht geschützt als monatelang stabil erwies, wobei insbesondere die Bewahrung einer Schutzgasatmosphäre als unbedingt notwendig erscheint. Nur in Ausnahmefällen ließen sich im Ausmaß schwach ausfallende Niederschläge des Carbonyls beobachten und in der Folge geringe Mengen an $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ isolieren. Wird die blaue Stammlösung dagegen der Luft ausgesetzt kommt es zu einer allmählichen vollständigen Entfärbung, bei der ein Farbwechsel von blau über rot nach gelb beobachtet wird. Im Falle der hochkonzentrierten Lösung kann sich dieser Prozeß über Tage hinziehen, während die Entfärbung in einer stark mit zusätzlicher Ameisensäure verdünnten Lösung innerhalb von wenigen Minuten erfolgt. Der zeitliche Ablauf dieses interessant erscheinenden Vorgangs wurde unter Verwendung einer Digitalkamera visuell (Abb. 324) und tabellarisch (Tab. 175) dokumentiert.

Zusätzlich wurde das Phänomen UV/Vis-spektroskopisch untersucht: Sowohl für die unverdünnte blaue Stammlösung wie die leicht gelbliche bis farblose Lösung am Ende der Umwandlung, als auch die intermediär zu beobachtende weinrote Lösung wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. 325). Die Schwierigkeiten, die sich aus der schnellen Umwandlung der vorgelegten Lösung ergaben, ließen allerdings keine Kalibrierung auf Lösungen gleicher Konzentration bzw. eine zeitabhängige Analyse der Spektren ausgehend von einer Stammlösung bekannter Konzentration zu (z. B. um auf das Vorhandensein eines isobestischen Punktes, der etwas über das untersuchte System bzw. die vorliegenden Reaktionen aussagen könnte, zu prüfen). Die Stammlösung konnte, aufgrund der dann weniger bedeutsamen Umwandlungsgeschwindigkeit, überhaupt nur in konzentrierter Form vermessen werden und in allen anderen Fällen erfolgte die Dosierung der Stammlösung und der zum Auffüllen der Küvette verwendeten Ameisensäure für mehrere unabhängige Messungen nur nach Augenmaß, bedingt durch die Kürze der für ein spektroskopisches „Abfangen“ der Zwischenzustände zur Verfügung stehenden Zeit.

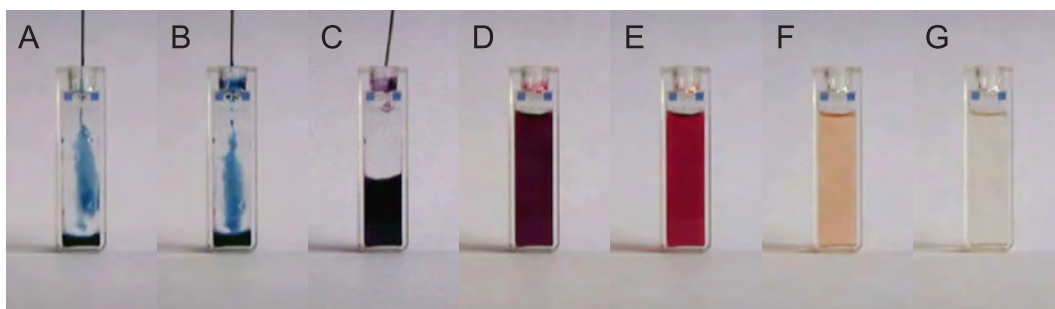
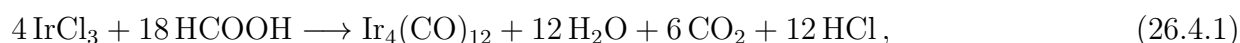


Abb. 324: Farbwechsel unbekannter Iridiumspezies in Ameisensäurer Lösung nach Zutritt von Luftsauerstoff. Die kornblumenblaue Farbe der konzentrierten Stammlösung ist bei der Befüllung an der Wandung der Küvette zu sehen und bleibt für mehrere Sekunden unverändert (A, B). Dagegen erfolgt beim Auffüllen der Küvette mit Ameisensäure augenblicklich ein sich fortsetzender Farbumschlag, zuerst ins Violette, was aufgrund der hohen Konzentration der Lösung am ehesten an den im Küvettenhals befindlichen Tropfen beobachtet werden kann (C). Kurz nach dem vollständigen Auffüllen mit Ameisensäure ist die Lösung von violettroter Farbe (D), um sich allmählich weinrot (E), später orangerot bis gelb (F) und schließlich vollkommen zu entfärben (G). Die exakten Zeiten entnimmt man Tab. 175.

Tab. 175: Farbwechsel unbekannter Iridiumspezies in Ameisensäurer Lösung nach Zutritt von Luftsauerstoff. Die Angabe der Zeiten erfolgt auf Basis einer Videoaufzeichnung des Vorgangs. Das Befüllen der Küvette mit Stammlösung bei 8 s entspricht dem ersten Luftkontakt. In stark beschleunigter Form setzt die Reaktion nach dem Einspritzen der Ameisensäure und Auffüllen der Küvette ein. Siehe hierzu Abb. 324.

<i>t/s</i>	Abb. 324	Anmerkungen
0		Beginn der Aufzeichnung
8		Beginn des Einbringens der konzentrierten Stammlösung
11	A	Intensive blaue Farbe der Stammlösung sichtbar
13	B	
13		Ende des Einbringens der Stammlösung
20		Beginn des Einfüllens der Ameisensäure, Beschleunigung der Umwandlungsreaktion(en)
21	C	Halbbefüllte Küvette, beginnende Rotfärbung
24		
24		Ende des Einfüllens der Ameisensäure
28	D	Aufhellung der Lösung, Rotfärbung erkennbar
42	E	
50		Fortschreitende Aufhellung
72		Verschwindende Rotfärbung
80	F	Intensive Gelbfärbung, fortschreitende Aufhellung
109	G	
		Ende der Aufzeichnung bei vollkommener Entfärbung

Die Bruttoreaktionsgleichung der nach Methode II^[196] durchgeführten Synthese,



illustriert, daß während der Reaktion merkliche Mengen an Salzsäure gebildet werden. Da außerdem Ameisensäure im Überschuß vorliegt, ist es, im Einklang mit der Literatur, vorstellbar, daß eine Umsetzung zu Halogenidocarbonylkomplexen erfolgt. Die Decarbonylierungsreaktion der Ameisensäure durch Halogenidokomplexe des Iridiums in Anwesenheit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure wurde hierbei eingehend untersucht: Bereits ohne die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure reagiert das Hexachloridoiridat(III)anion $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ mit Ameisensäure allein zu ei-

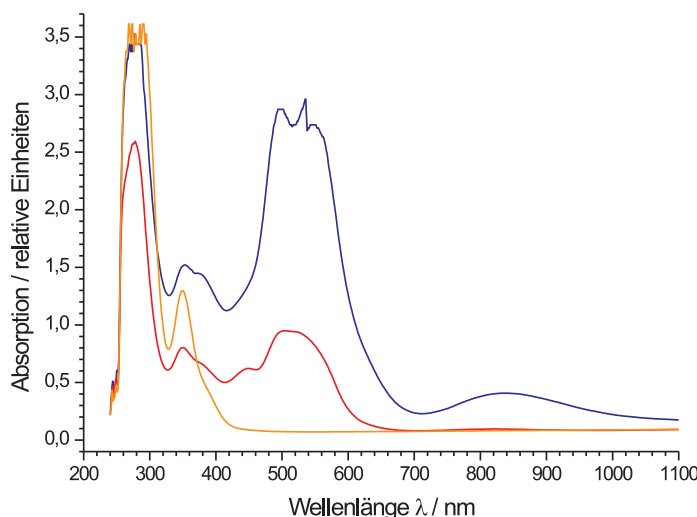


Abb. 325: UV-Vis-Spektren der farbigen Lösungen der Umsetzung von $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit HCOOH für die Reaktionszeiten A (blaue Kurve, Stammlösung = Ausgangszustand), E (rote Kurve, intermediärer Zustand) und G (orangene Kurve, annähernd farblose Lösung = Endzustand). Alle Lösungen zeigen eine starke Absorption im UV-Bereich (die Messung erfolgte mit Quarzglasküvetten, die in diesem Spektralbereich nur eine geringe Eigenabsorption zeigen und im Zweistrahlverfahren gegen eine mit mit reiner Ameisensäure befüllte Referenzküvette gleicher Art).

ner Mischung aus $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-}$ und bisher unzureichend charakterisierten Formiatkomplexen.^[200] Das primäre Reaktionsprodukt ausgehend von Ir(IV)- und Ir(III)-Chloridokomplexen und bei Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure ist ebenfalls $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-}$ (orange in Lösung). Daneben sind die komplexen Anionen *cis*- $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{CO})_2\text{Cl}_4]^-$ (als Bromidokomplex tiefrot in Lösung), *cis*- $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CO})_2\text{Cl}_3]_2^{2-}$ und $[\text{Ir}_4^{\text{II,I}}(\text{CO})_8\text{Cl}_8]^{2-}$ (blassgelb in Lösung) in Form ihrer Salze beschrieben und schwingungsspektroskopisch charakterisiert.^[199,200] Momentan ist noch vollkommen unklar, ob eine oder mehrere der genannten farbigen Spezies oder noch unbeschriebene Halogenidocarbonylkomplexe oder solche mit Formiatliganden in der Stammlösung vorliegen bzw. durch Kontakt mit Luftsauerstoff intermediär bzw. schlußendlich daraus hervorgehen. Insbesondere unter definierter Atmosphäre durchzuführende NMR- und EPR-Experimente, sowie weitere spektroskopische Methoden sollten hierüber Aufschluß geben können.

Schlußfolgerungen Im wesentlichen konnte gezeigt werden, daß die Synthese von binären Ir–Zn-Legierungen über den Weg der thermischen Abscheidung von Ir in Form eines Metallspiegels zu denselben intermetallischen Phasen führt, die auch durch direkte Reaktion der Elemente erhalten werden können (*proof-of-principle*). Die begrenzte Zahl an Experimenten läßt derzeit aber noch keinen Schluß darüber zu, ob mittels dieser Variation der Synthesemethode bisher unbekannte Phasen zugänglich sind, die möglicherweise metastabil und dadurch nicht auf herkömmlichem Weg zugänglich sind. Unter Umständen muß hierzu die Reaktionsführung weiter optimiert bzw. in notwendiger Weise an die Problemstellung angepasst werden.

Ausblick Anstelle des $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ bieten sich auch andere binäre Metallcarbonylverbindungen als Vorläufersubstanzen für ähnlich wie zuvor beschriebene Synthesen intermetallischer Phasen an. Ein Zinkcarbonyl $\text{Zn}(\text{CO})_3$ ist zwar in Substanz unbekannt (der Nachweis gelingt in

Tieftemperatur-Matrixisolationsexperimenten in einer Matrix aus festem Ar)^[864], so daß intermetallische Phasen des Ir mit Zn nicht aus einer gemeinsamen Zersetzung der Carbonyle zugänglich sind. Andererseits existiert aber mit $\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$ ein Beispiel eines gemischtmetallischen Carbonylclusters,^[865] der rein oder im Gemisch mit den reinen Metallcarbonylen gleicher Zusammensetzung die gleichzeitige, definierte Abscheidung von Co und Ir in variablen Zusammensetzungsverhältnissen erlaubte, um daraus beispielsweise Co-Substitutionsvarianten der binären Ir-Zn-Phasen herzustellen.

Teil VIII

Phasenbeziehungen und Strukturverwandtschaften

27 Das Phasendiagramm des Ir–Zn-Systems

Einleitung Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Kristallstrukturen und Eigenschaften der intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems und einiger ternärer Substitutionsvarianten mit Mg im Detail besprochen worden sind, scheint es angemessen, die wesentlichen Ergebnisse noch einmal in der Zusammenschau zu rekapitulieren. Zu diesem Zweck und als Abschluß der eigenen Arbeiten bietet es sich an, eine Kartierung der strukturell aufgeklärten Phasen in Form eines Phasendiagramms vorzunehmen. Es handelt sich unseres Wissens nach zu urteilen um das erste Phasendiagramm des binären Ir–Zn-Systems, das darüberhinaus den Zusammensetzungsbereich der binären Phasen $\text{Ir}_x\text{Zn}_{1-x}$ in seiner Gesamtheit mit $0 < x < 1$ abdeckt.

27.1 Zum Phasenbestand des Ir–Zn-Systems

Neben den intermetallischen Phasen zählen auch die gegenseitigen festen Lösungen der Metalle Ir und Zn zum binären Phasendiagramm, weshalb denselben im folgenden einige Anmerkungen gewidmet sind. Die festen Lösungen (Mischkristalle) besitzen jeweils die Kristallstruktur der Majoritätskomponente, bei einer statistischen Besetzung der Punktlagen durch die konstituierenden Elemente.

27.1.1 Randlösungsphasen

Zn(Ir) Die feste Lösung des Ir in Zn, symbolisch $\text{Zn}(\text{Ir})$, nimmt im Phasendiagramm nur einen vergleichsweise geringen Raum ein. Aufgeschmolzene Proben mit einer nominellen Ausgangszusammensetzung $\chi_{\text{Ir}} < 5\%$ sind in ihren mechanischen Eigenschaften (Duktilität) nicht von reinem Zn zu unterscheiden und erst oberhalb dieser Grenze führt die Hinzulegierung von Ir zu Zn zu einer spürbaren Versprödung der Proben, im Einklang mit der vorgefundenen Bildung der Zn-reichsten intermetallischen Phase des Systems: die Zn-reichste der bisher strukturell aufgeklärten intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems, IrZn_{13} , tritt bei einem stoffmengenbezogenen Ir-Gehalt von $\chi_{\text{Ir}} = 7,1\%$ auf.

Ir(Zn) Die feste Lösung des Zn in Ir, $\text{Ir}(\text{Zn})$, ist hingegen bereits bei einem Stoffmengenverhältnis von $n_{\text{Ir}} : n_{\text{Zn}} = 3 : 1$ die einzige pulverdiffraktometrisch zu beobachtende Phase. Der Nachweis erfolgte außerdem elektronenmikroskopisch durch Hochauflösungsaufnahmen und Feinbereichselektronenbeugung (vgl. Abb. 161). Die Existenz von Ausordnungsvarianten der kubisch flächenzentrierten Struktur des Ir, die bis zu Temperaturen von einigen Hundert Grad Celsius

Tab. 176: Experimente zur Bestimmung der Grenze der Löslichkeit des Zn in Ir im festen Zustand.

$n_{\text{Ir}} : n_{\text{Zn}}$	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	Probe(n)	Vorgefundene Phasen
2 : 1	66,7	aa18, zq4, zq25	IrZn + Ir(Zn)
3 : 1	75,0	zq5, zq17	Ir(Zn)
4 : 1	80,0	zq26	Ir(Zn)
7 : 1	87,5	zq30	Ir(Zn)

stabil sein könnten, konnte bislang, möglicherweise nur aufgrund zu überwindender kinetischer Hemmungen bei der Synthese im festen Zustand, nicht nachgewiesen werden. Eine Übersicht über in diesem Zusammensetzungsbereich synthetisierte Proben gibt Tab. 176.

Im Rahmen der statistischen Fehler der mittels *Rietveld*-Verfeinerung bestimmten Gitterparameter stimmen alle der für Mischkristalle unterschiedlichen Zn-Gehaltes bestimmten Gitterparameter mit dem des reinen Ir überein. Aufgrund der geringen Unterschiede in den Atomradien der Metalle Ir und Zn ($r_{\text{Ir}}(\text{CN } 12)$: 135,7 pm, $r_{\text{Zn}}(\text{CN } 12)$: 133,5 pm) ist allerdings auch keine ausgeprägte Abhängigkeit der Gitterkonstanten des Mischkristalls Ir(Zn) von dessen Zn-Gehalt zu erwarten.

Empirische Skalen der gegenseitigen Löslichkeit von Metallen im festen Zustand Die relative Ausdehnung der Stabilitätsbereiche der Mischkristalle Zn(Ir) und Ir(Zn) ist im Einklang mit empirisch aufgefundenen Regeln zur gegenseitigen Löslichkeit der Metalle. Von *Yao* stammt die Beschreibung einer empirischen Löslichkeitsreihe der Metalle,^[866] von der Gl. (27.1.1)

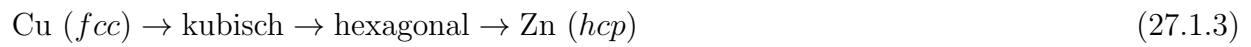
$$\dots \text{Zn} \dots \text{Mg} \dots \text{Co} \dots \text{Ir} \dots \quad (27.1.1)$$

nur einen kleinen Ausschnitt mit den in dieser Arbeit relevanten Elementen darstellt. Die Skala ist so zu lesen, daß ein Metall auf der linken Seite der Skala eine höhere Löslichkeit im festen Zustand in einem Metall auf der rechten Seite der Skala besitzt, als umgekehrt. Zn sollte sich deshalb in einem signifikant größeren Ausmaß in Ir lösen, als Ir in Zn. Dies steht im Einklang mit der beobachteten Ausdehnung der Randlösungsgebiete. Neben dieser qualitativen Skala gibt *Yao* eine semi-quantitative Einordnung, indem den Elementen empirische Löslichkeitsfaktoren S zugewiesen werden:

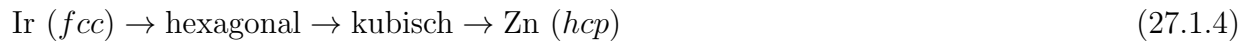
$$S \begin{array}{|c|cc} & \text{Ir} & \text{Zn} \\ \hline & -0,59 & 0,76 \end{array} \quad (27.1.2)$$

Wenn ΔS größer als 0,30 ist (hier: $\Delta S = 1,35$), dann ergibt sich empirisch ein Verhältnis der gegenseitigen Löslichkeiten, das deutlich größer als 2 ausfällt (die eine Komponente ist in der anderen mehr als doppelt so gut löslich, wie umgekehrt). In diesem Fall besitzt das Metall mit dem größeren Löslichkeitsfaktor S das eingeschränktere Randlösungsgebiet (hier: Zn) und die intermediär stabilisierten intermetallischen Phasen sind bezüglich dieser Komponente angereichert (hier: Zn-reich).^[867] Insgesamt stützen die durch *Yao* zusammengetragenen empirischen Daten die im Ir–Zn-System gemachten Beobachtungen: die erhebliche Ausdehnung des

Ir(Zn)-Randlösungsgebietes fügt sich zwanglos in die bereits vorhandenen empirischen Daten ein. Bemerkenswert bleibt eines: Obwohl Ir isotyp zu Cu in der kubisch dichtesten Kugelpackung kristallisiert, ist die für Messing beobachtete Phasenabfolge



zwischen den Stabilitätsgebieten der Randlösungsphasen zu



umgekehrt.

27.1.2 Die intermettallischen Phasen des Ir–Zn-Systems

Eine vollständige Übersicht der bislang strukturell charakterisierten binären intermettallischen Phasen des Ir–Zn-Systems ist in Tab. 177 zusammengefasst. Eine graphische Darstellung des Phasendiagramms gibt Abb. 326 (Farbcode der Formeln und Homogenitätsgebiete entsprechend).

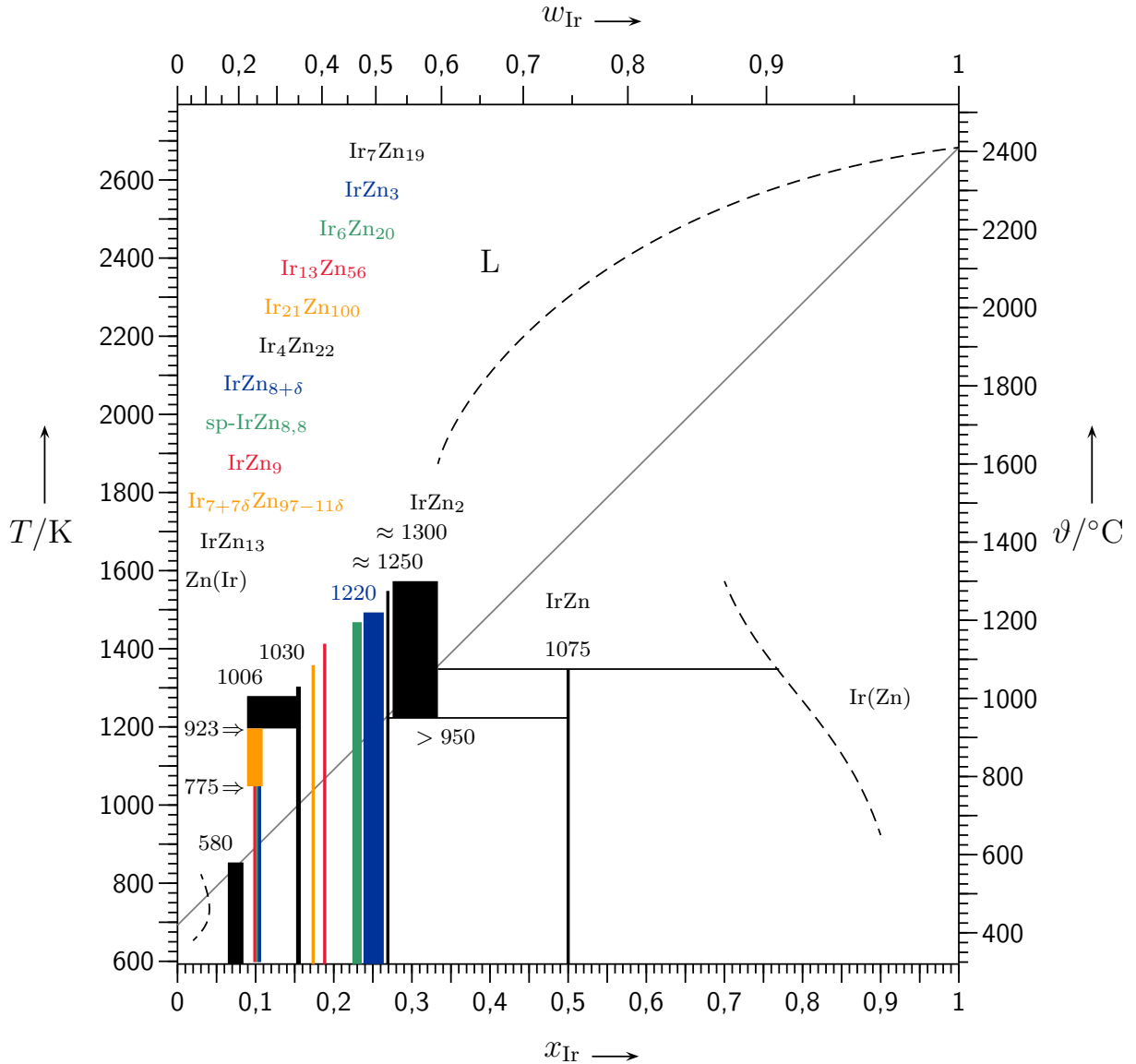


Abb. 326: Vorläufiges, schematisches Zustandsdiagramm des Ir–Zn-Zweistoffsystems bei Atmosphärendruck. Aufgetragen ist der Phasenbestand in Abhängigkeit von der Temperatur (in K bzw. °C) und der Zusammensetzung (als Massen- ω_{Ir} oder Stoffmengenanteil χ_{Ir}). Für binäre Systeme erfolgt die Umrechnung des Stoffmengenanteils einer Komponente in ihren Massenanteil durch:

$$\omega_{\text{A}} = \frac{1}{1 + \frac{(1 - \chi_{\text{A}}) M_{\text{B}}}{\chi_{\text{A}} M_{\text{A}}}}$$

Die Schmelzpunkte der reinen Elemente sind durch eine Gerade miteinander verbunden. Die angegebenen Temperaturen (in °C) kennzeichnen die experimentell bestimmten Umwandlungspunkte der intermettallischen Phasen.

Tab. 177: Übersicht über den Phasenbestand des Ir-Zn-Systems. Die Angabe der Volumina erfolgt in Einheiten von 10^6 pm^3 . Erläuterungen im folgenden Abschnitt.

Phase	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	Pearson-Symbol	Raumgruppe					Volumina	
			Typ	a/pm	b/pm	c/pm	$\beta/^\circ$	V	$\langle V_{\text{atom}} \rangle$
Zn(Ir)	< 5,0	$hP2$	$P6_3/mmc$	266,36(1)	$= a$	494,57(2)	90	30,388	15,194
IrZn ₁₃	7,1	$mC28$	$C2/m$	1093,25(4)	757,51(3)	512,93(2)	101,039(3)	416,922	14,890
Ir _{7+7δ} Zn _{97-11δ}	\approx 9,9	$cF406$	$F\bar{4}3m$	1822,4(3)	$= a$	$= a$	90	6052,449	14,908
IrZn ₉	10,0	$mP394$	$P2/n$	1978,3(1)	911,68(9)	3223,4(2)	96,327(8)	5778,238	14,666
sp-IrZn _{8,8}	10,2	$aP410$	$P1 \vee P\bar{1}$	1822,14(2)	$\approx a$	$\approx a$	≈ 90	6049,859	14,756
IrZn _{8+δ}	< 11,1	$mC154$	Im	776,1(3)	3946,7(3)	779,6(7)	108,17(3)	2268,868	14,733
Ir ₄ Zn ₂₂	15,4	$cI52$	$I\bar{4}3m$	910,86(3)	$= a$	$= a$	90	755,710	14,533
Ir ₂₁ Zn ₁₀₀	17,4	$oC484$	$Cmce$	1286,0(3)	909,9(2)	5991,6(9)	90	7010,959	14,485
Ir ₁₃ Zn ₅₆	18,8	$oC276$	$Cmce$	1284,5(1)	908,91(9)	3407,4(3)	90	3978,122	14,413
Ir ₆ Zn ₂₀	23,1	$hR78$	$R3m$	1271,93(4)	$= a$	796,17(3)	90	1115,483	14,301
IrZn ₃ (wh95)	\approx 25,0	$hP60$	$P3_2$	1116,45(3)	$= a$	798,32(3)	90	861,760	14,363
Ir ₇ Zn ₁₉	26,9	$hR78$	$R3m$	1286,15(6)	$= a$	778,78(5)	90	1115,652	14,303
IrZn ₂ (sfdta)	27,7	$hP2,87$	$\{P6/mmm$	419,04(1)	$= a$	268,90(2)	90	40,891	14,248
IrZn ₂ (swe07)	33,3	$hP2,88$	$\{ \vee P\bar{3}m1$	416,79(2)	$= a$	270,65(2)	90	40,717	14,138
IrZn	50,0	$hP2$	$P\bar{6}m2$	276,341(5)	$= a$	421,856(9)	90	27,899	13,949
Ir(Zn)	> 75,0	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	383,92(5)	$= a$	$= a$	90	56,588	14,147

27.2 Gang der mittleren Atomvolumina mit dem Ir-Stoffmengenanteil

Als integrale Kontrolle der bestimmten Kristallstrukturdaten der binären intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems eignet sich eine Auftragung der mittleren Atomvolumina $\langle V_{\text{atom}} \rangle$ gegen den Ir-Stoffmengenanteil χ_{Ir} .

Das mittlere Volumen eines Atoms in einer Kristallstruktur berechnet sich zu

$$\langle V_{\text{atom}} \rangle = \frac{\text{Volumen der Elementarzelle}}{\text{Anzahl der Atome in der Elementarzelle}} = \frac{V}{N}. \quad (27.2.1)$$

Das Volumen V der Elementarzelle berechnet sich aus den Gitterkonstanten im allgemeinen Fall gemäß

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}. \quad (27.2.2)$$

Für spezielle Winkel vereinfacht sich die Formel entsprechend, da $\cos(90^\circ) = 0$, sowie $\cos(120^\circ) = -\frac{1}{2}$ gilt. Die Anzahl N der Atome ergibt sich aus dem *Pearson*-Symbol.

Die mittleren Atomvolumina $\langle V_{\text{atom}} \rangle$ der binären intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems, sowie die der Elemente sind in Tab. 177 zusammengefasst. Die Gitterparameter der Elemente wurden der Literatur entnommen (Ir: [868], siehe auch [869]; Zn: [870]). Die Auftragung derselben gegen den Ir-Stoffmengenanteil χ_{Ir} zeigt Abb. 327.

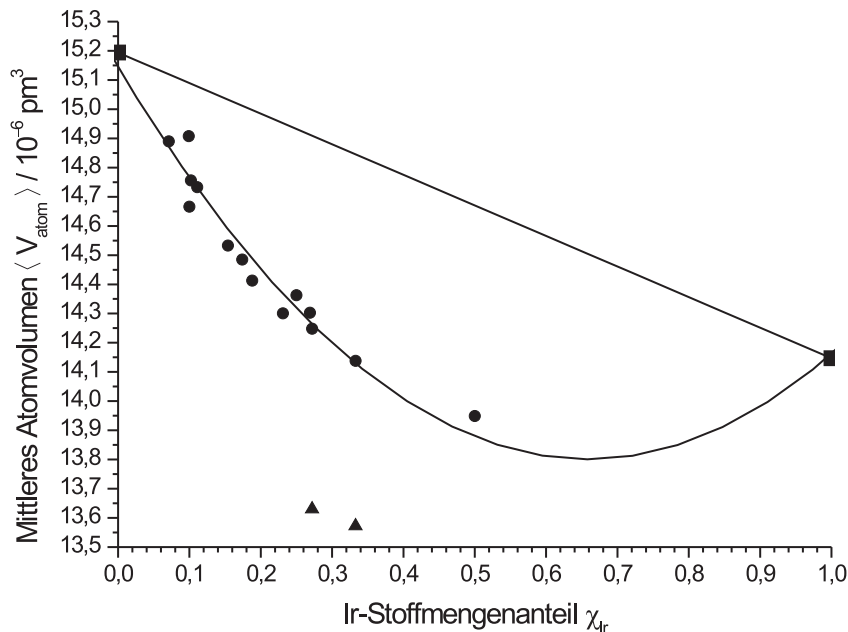


Abb. 327: Auftragung des mittleren Atomvolumens $\langle V_{\text{atom}} \rangle$ der binären intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems gegen den Ir-Stoffmengenanteil χ_{Ir} . Abgebildet sind die lineare Interpolation der mittleren Atomvolumina der Elemente (■) sowie eine parabolische Ausgleichskurve an die mittleren Atomvolumina der binären Phasen (●). Die Meßpunkte ▲ zeigen die Werte zweier IrZn₂-Proben unter der Annahme der Struktur der ω -Phase mit (offensichtlich unzutreffender) vollständiger Besetzung der Punktlagen (*Pearson*-Symbol *hP3*).

Wie erwartet liegen alle Werte unterhalb der Verbindungslinie der mittleren Atomvolumina der reinen Elemente Ir und Zn (Lineare Interpolation: $\langle V_{\text{atom}} \rangle = -1,047 \chi_{\text{Ir}} + 15,194$). Das mittlere Atomvolumen eines in einer binären Legierung befindlichen Atoms ist also signifikant kleiner

als der aus den mittleren Atomvolumina der reinen Elemente für dieselbe Zusammensetzung berechnete Mittelwert:

$$\langle V_{\text{atom}} \rangle_{\text{IrZn}_x} < \frac{\langle V_{\text{atom}} \rangle_{\text{Ir}} + x \langle V_{\text{atom}} \rangle_{\text{Zn}}}{1 + x}. \quad (27.2.3)$$

Dieses Verhalten ist insofern typisch, als es eine unmittelbare Konsequenz der Verbindungsbildung und der dabei freiwerdenden Energie ist. In entsprechender Weise beobachtet man häufig, daß die Atome in einer binären Phase eine höhere Packungsdichte besitzen, als in ihren jeweiligen Elementstrukturen, was die Phasenbildung begünstigt.

Der beobachtete Verlauf läßt sich mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,967$, d. h. in guter Näherung, durch eine Parabel mit der Funktionsgleichung

$$\langle V_{\text{atom}} \rangle = 3,1(2) \chi_{\text{Ir}}^2 - 4,1(2) \chi_{\text{Ir}} + 15,14(4) \quad (27.2.4)$$

beschreiben. Die Anpassung wurde dabei an einzelnen Punkten optimiert:

- (i) Für die kubische Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ wurde eine Anzahl von $N = 406$ und eine einzelne Zusammensetzung von $\chi_{\text{Ir}} = 9,9\%$ zugrundegelegt; ebenso wurde für IrZn_3 nur eine Probe bei der Idealzusammensetzung von $\chi_{\text{Ir}} = 25\%$ und $N = 60$ berücksichtigt.
- (ii) Die als triklin beschriebene Phase $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ (*aP* 104) enthielte, wenn es sich um eine Struktur vom γ -Messing-Typ handelte (erste Näherung), und bei der gewählten Metrik ($a = 1822,14(2)$ pm) formal $N = 416$ Atome (4×104). Hierfür läge der Wert des mittleren Atomvolumens bei der entsprechenden Zusammensetzung von $\chi_{\text{Ir}} = 10,2\%$ deutlich unterhalb der parabolischen Ausgleichskurve. Eine bessere Anpassung ergibt sich unter der Annahme einer Atomanzahl von $N = 410$ Atome, d. h. bezogen auf die primitive Zelle ergäbe sich ein *Pearson*-Symbol von *aP* 102,5 (1,5 formale Defektstellen pro vier γ -Messingcluster);
- (iii) Die stärksten Abweichungen von der parabolischen Ausgleichskurve zeigen die Werte des IrZn_2 (*hP* 3). Eine signifikant bessere Anpassung ergibt sich auch hier durch die Annahme formaler Defekte (*hP* 2,87 bzw. *hP* 2,88). Die Bildung von formalen Leerstellen kann dabei bei unveränderter Zusammensetzung erfolgen (vgl. Abschnitt 28.1.2).¹⁵⁷

28 Verallgemeinerte ω -Phasen – Variationen über ein Thema

28.1 Zur Möglichkeit einer einheitlichen, übergeordneten Strukturbeschreibung aller intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems als ω -Phasen

Den Ausgangspunkt für den Versuch einer vereinheitlichten Strukturbeschreibung *aller* intermetallischen Phasen des Ir–Zn Systems bildet das IrZn_2 , das im Strukturtyp der hexagonalen ω -Phase kristallisiert (vgl. Abschnitt 24).

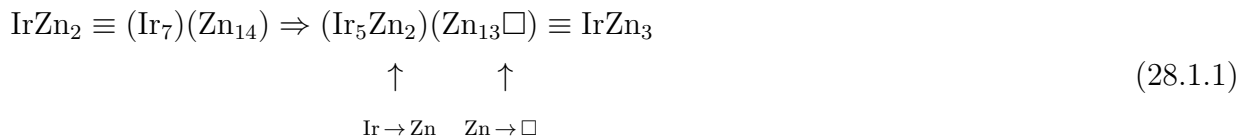
¹⁵⁷Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Gitterparameter wird an dieser Stelle als weniger fehlerbehaftet vorausgesetzt.

Charakteristisch für die Struktur der ω -Phasen sind alternierende Schichten, die jeweils nur aus einer Atomsorte aufgebaut sind. Die Gleichgewichtslagen der Ir-Atome fallen dabei mit den Eckpunkten eines Dreiecksnetzes, die der Zn-Atome mit denen eines Sechsecksnetzes zusammen. Die das Iridium enthaltenden Schichten sind planar, während die durch das Zink gebildeten Schichten ebenfalls planar (*hexagonale* ω -Phase, $P6/mmm$) aber auch in unterschiedlichem Ausmaß gewellt (*trigonale* ω -Phase, $P\bar{3}m1$) sein können. Eine alternierende Anordnung solcher zweidimensional unendlich ausgedehnter Schichten (Ir)(Zn₂) mit der Stapelfolge AB... bilden in abgewandelter Form das Grundmotiv einer einheitlichen Strukturbeschreibung, das im folgenden als ω -Strukturmotiv bezeichnet werden soll.

Besonders einfach kann das ω -Strukturmotiv in der Kristallstruktur des IrZn₃ erkannt werden (vgl. Abschnitt V). Dies gelingt vor allem deshalb so gut, weil im Falle des IrZn₃ der Schichtnormalenvektor \mathbf{n} mit dessen kristallographischer \mathbf{c} -Achse koinzidiert und sich außerdem die Strukturverwandtschaft zum IrZn₂ mittels eines Gruppe-Untergruppe Stammbaums darstellen lässt. Beide Eigenschaften stellen eine Ausnahme dar, weder koinzidiert in der Mehrzahl der Fälle der Schichtnormalenvektor mit einer kristallographisch ausgezeichneten Richtung für die jeweilige Phase, noch existieren innerhalb der Menge der dreidimensionalen Raumgruppen die formalen Symmetriebeziehungen, die für jede der Phasen zur Obergruppe des Aristotyps führen. Dennoch konnten für alle strukturell charakterisierten Ir-Zn-Phasen Strukturbeschreibungen auf der Basis des ω -Strukturmotivs gefunden werden, wobei es notwendigerweise im Detail zu phasenspezifischen Ausdifferenzierungen kommen muß.

28.1.1 Phasenspezifische Ausdifferenzierungen am Beispiel des IrZn₃

Für den Fall des IrZn₃ lassen sich diese Ausdifferenzierungen durch die Formelschreibweise



zum Ausdruck bringen. IrZn₃ stellt eine 21-fache Überstruktur zum IrZn₂ dar, wobei es symmetriebedingt ausreicht, nur den isomorphen Übergang vom Index 7 zu betrachten. Der Formel IrZn₂ entspricht dann die erweiterte Schreibweise (Ir₇)(Zn₁₄). Durch einen formalen Austausch von Ir-Atomen durch Zn-Atome in einer Schicht, Ir → Zn, und von Zn-Atomen gegen Leerstellen in der anderen, Zn → □, ergibt sich daraus die Schreibweise (Ir₅Zn₂)(Zn₁₃□), die wiederum zur gekürzten Formel IrZn₃ äquivalent ist.

Bezogen auf eine IrZn₂-Basiszelle kann man dies allgemein als



formulieren, worin λ die Zahl der eingeführten Leerstellen und ζ die Zahl der innerhalb der sekundären Netze lokalisierten Zn-Atome repräsentiert.

Die formalen Substitutionen lassen sich als „Störungen“ der Idealstruktur auffassen. Die edelmetallhaltigen sekundären Netze erleiden primär eine Störung *elektronischer* Natur, indem elektronenreiche Ir-Atome (77 e⁻/Atom) gegen deutlich elektronenärmere Zn-Atome (30 e⁻/Atom)

ausgetauscht werden, wohingegen die Änderung im Atomradius (Ir: 135,7 pm, Zn: 133,5 pm), als geometrischem Faktor, vernachlässigbar erscheint. Die zinkhaltigen primären Netze verlieren zwar pro Austausch eines Zn-Atoms gegen eine Leerstelle ebenfalls $30 e^-/\text{Atom}$ – insgesamt erniedrigen also beide formalen Prozesse die Gesamtelektronenzahl im System – das Ausmaß der *geometrischen* Störung durch fehlende Atome dürfte aber bedeutend schwerer wiegen.

Beide Prozesse bringen zusätzliche Freiheitsgrade in das System, insofern die Verteilung der Zn-Atome in den sekundären, und der Leerstellen in den primären Netzen zwei lokale, voneinander unabhängige *Färbeprobleme* darstellt (vgl. Abschnitt 19.6.4). Für translationsperiodisch geordnete Kristallstrukturen ergibt sich daraus sofort eine bedeutende Konsequenz:

Ist das Verhältnis ζ/λ inkommensurabel, ist eine vollständige Ausordnung bezogen auf ein gemeinsames translationsperiodisches Gitter ausgeschlossen.

Das inkommensurable Verhältnis lässt sich prinzipiell über eine Folge translationsperiodischer Strukturen mit rationalen ζ/λ beliebig dicht annähern, wobei die Elementarzellgröße kommensurabler Approximanten in dem Maße steigt, in welchem sie der inkommensurablen Struktur gleichen.

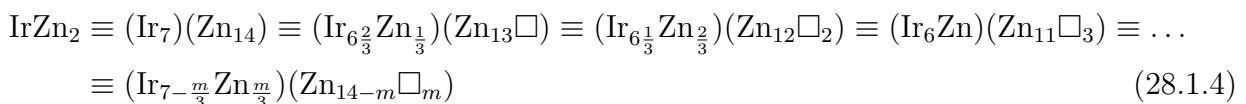
Hiervon unabhängig stellt sich die Frage, inwieweit ein Prozess als Folge des anderen verstanden werden kann. Die folgerichtig zu formulierende Vermutung wäre, daß jede Änderung des elektronischen Zustandes der sekundären Netze sich innerhalb der primären Netze auswirkt, und dort eine entsprechende geometrische Antwort zur Folge hat. Andererseits erlaubt das zuvor gesagte eine darüberhinausgehende strukturelle Flexibilität, indem das Verhältnis ζ/λ die Ausordnung der Struktur auf einer Meta-Ebene der strukturellen Hierarchie bestimmt, und möglicherweise Anlaß zu Abweichungen vom Verhalten eines translationsperiodischen Idealkristalls, wie dem Einsetzen einer inkommensurablen Modulation, ähnlich der bei IrZn_3 beobachteten, geben kann. So bleibt im Fall des IrZn_3 die aus Einkristallstrukturverfeinerungen bestimmte Leerstellenkonzentration innerhalb des Homogenitätsgebietes konstant, ist also eindeutig *nicht* mit der sich ändernden Zusammensetzung korreliert. Andererseits beobachtet man diffraktometrisch eine signifikante Korrelation der Zusammensetzungsvariation mit dem Ausmaß der inkommensurablen Modulation. Nach derzeitigem Verständnis bestimmt diese ihrerseits eindeutig die in HRTEM-Aufnahmen nachgewiesene Domänenstruktur. Eine solche wäre durchaus als jeweilige Lösung zu den sich aus den variablen Verhältnissen ζ/λ ergebenden Färbeproblemen interpretierbar.

28.1.2 Strukturelle Flexibilität bei konstanter Valenzelektronenkonzentration

Als weitere Konsequenz der im Formelschema 28.1.1 skizzierten „zweifachen“ Substitution ergibt sich, daß diese prinzipiell unter Erhalt der Zusammensetzung möglich ist, und zwar gemäß



Danach lassen sich, bei gleichbleibender Zusammensetzung, auch Formeln mit höherer Anzahl an Leerstellen formulieren. Drei in das primäre Netz einzuführende Leerstellen kompensieren dann die Substitution genau eines Ir-Atoms des sekundären Netzes durch ein solches aus Zn.



Gleiches gilt für IrZn₃, für das eine Substitution der Art Ir → Zn durch vier des Typs Zn → □ kompensiert wird

$$\begin{aligned} \text{IrZn}_3 &\equiv (\text{Ir}_{5\frac{1}{4}}\text{Zn}_{1\frac{3}{4}})(\text{Zn}_{14}) \equiv (\text{Ir}_5\text{Zn}_2)(\text{Zn}_{13}\square) \equiv (\text{Ir}_{4\frac{3}{4}}\text{Zn}_{2\frac{1}{4}})(\text{Zn}_{12}\square_2) \equiv \dots \\ &\equiv (\text{Ir}_{5\frac{1}{4}-\frac{m}{4}}\text{Zn}_{1\frac{3}{4}+\frac{m}{4}})(\text{Zn}_{14-m}\square_m) \end{aligned} \quad (28.1.5)$$

Die Gleichungen 28.1.4 und 28.1.5 stellen so eine Möglichkeit zu einer kontinuierlichen Variation der Leerstellenkonzentration bei gleichbleibender Zusammensetzung und, damit einhergehend, konstanter Valenzelektronenkonzentration dar. Die allgemeinen Zusammenhänge erhält man, indem man den Stoffmengenanteil bzw. die Valenzelektronenkonzentration mit Gleichung 28.1.2 definiert

$$\chi_{\text{Ir}} = \frac{1 - \zeta}{3 - \lambda} \quad (28.1.6)$$

$$\text{VEK} = \frac{(1 - \zeta)(-1) + (2 - \lambda + \zeta)(+2)}{3 - \lambda} = \frac{3 + 3\zeta - 2\lambda}{3 - \lambda} \quad (28.1.7)$$

Die in Gleichung 28.1.7 abgeleitete Funktion repräsentiert eine Fläche, die sich, wie die Umformung gemäß

$$\lambda = -\frac{3}{\text{VEK} - 2} \zeta + \frac{3}{\text{VEK} - 2} (\text{VEK} - 1) \quad (28.1.8)$$

zeigt, aus einer Geradenschar mit der VEK als Parameter ergibt. Für alle Zusammensetzungen iridiumreicher als IrZn₂ existiert eine Gerade konstanter VEK mit variabler Leerstellenzahl oberhalb eines Minimalwertes wohingegen sich für alle Zusammensetzungen zinkreicher als IrZn₂ jedes beliebige Verhältnis zwischen der Zahl der vorhandenen Leerstellen ζ in den primären und der Zahl der substituierten Zn-Atome λ in den sekundären Netzen auswählen lässt! Eine graphische Darstellung gibt Abbildung 328, numerische Parameter listet Tabelle 178 auf.

Tab. 178: Numerische Kenngrößen zur in Abbildung 328 dargestellten Valenzelektronenkonzentrationsfunktion.

Phase	VEK	λ	ζ	λ = f(ζ)
IrZn	1/2	1	0	λ = 2ζ + 1
IrZn ₂	3/3	0	0	λ = 3ζ
IrZn ₃	5/4	1/7	2/7	λ = 4ζ - 1
IrZn ₁₃	25/14	1/5	4/5	λ = 14ζ - 11

Angesichts der in Abbildung 328 gezeigten, nahezu beliebig großen strukturellen Flexibilität bei unveränderter Valenzelektronenkonzentration stellt sich die Frage nach der Tragfähigkeit des *Hume-Rothery* Konzeptes zur Rationalisierung der im Ir-Zn System auftretenden intermetallischen Phasen. Es ist zwar anzunehmen, daß der von *Hume-Rothery* beschriebenen und von *Jones* und anderen theoretisch untermauerten Korrelation zwischen VEK und Struktur tatsächlich eine solche Bedeutung zukommt, allerdings scheint es im konkreten Fall, über qualitative Argumente hinaus, noch nicht möglich das Konzept so anzuwenden, daß darauf ein tieferes Verständnis der vorgefundenen Strukturvielfalt gründen könnte. Aussichtsreicher erscheinen dagegen Bestrebungen einer übergeordneten Beschreibung der Defektstrukturen mittels eines Superraumkonzepts.

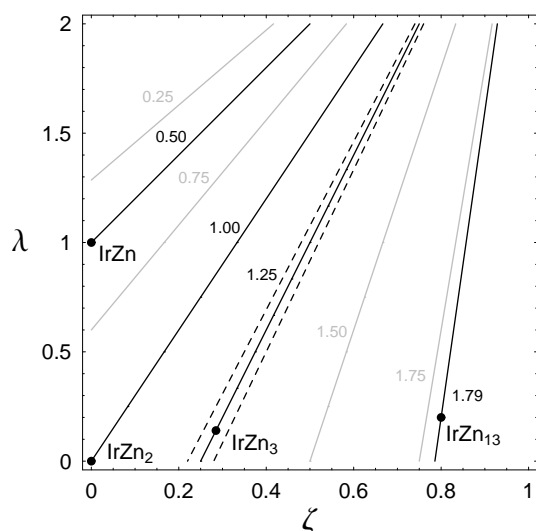


Abb. 328: Konturliniendarstellung der in Gleichung 28.1.7 beschriebenen Funktion für ausgesuchte Werte der VEK in Schritten von 0,25 (hellgraue Linien). Dem Anteil der Leerstellen im primären Netz, λ , ist der Anteil des Metallaustausches im sekundären Netz, μ , gegenübergestellt. Vier Geraden konstanter VEK sind zusammen mit den jeweils zutreffenden Zahlenwerten und Zusammensetzungen der binären Phasen dargestellt. Die bei den Phasen entsprechender VEK mittels Strukturaufklärung nachgewiesenen, durch ein Koordinatenpaar (λ, ζ) repräsentierten Anteile sind durch Punkte markiert. Im Falle des IrZn_3 sind die Grenzen des Homogenitätsgebietes durch gestrichelte Linien dargestellt.

Zu nennen sind hierbei die ersten erfolgreichen $(3+2)$ -dimensionalen Beschreibungen gleichmäßiger zweidimensionaler Verteilungen von Defekten in schichtartig aufgebauten Verbindungen, für die die Anzahl der Schichten konstant, die Translationsperiodizität innerhalb der Schichten aber zusammensetzungsabhängig ist.^[819]

28.1.3 Die intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems als ω -Phasen

Die Strukturverwandtschaft der intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems äußert sich nicht nur in der Präsenz des ω -Strukturmotivs innerhalb der jeweiligen Kristallstrukturen, sondern entsprechend auch in den jeweiligen Beugungsdiagrammen der Phasen. Dies lässt sich am deutlichsten am Pulverdiffraktogramm des IrZn_3 zeigen (Abb. 235), trifft aber in ähnlicher Weise auch auf die meisten anderen intermetallischen Phasen des binären Systems zu. Für alle in Tab. 179 aufgeführten Fälle lässt sich das für die ω -Phase charakteristische Reflexmuster in seiner Intensitätsmodulation nahezu unverändert in den Pulverdiffraktogrammen wiederfinden. Die Abweichungen, die sich aufgrund einer veränderten Metrik ergeben lassen sich in einfacher Weise mittels *Rietveld*-Verfeinerung quantifizieren. Das hexagonale c/a -Verhältnis kann hierbei als empirischer Parameter dienen, der die Abweichung der jeweiligen Metrik vom kubischen Idealfall¹⁵⁸ definiert. Als Strukturmodell diene die trigonale Form der ω -Phase: $P\bar{3}m1$ (Nr. 164), $hP3$, Ir auf $1a$, Zn auf $2d$ mit $z = \pm\frac{1}{3}$; der z -Parameter der *Wyckoff*-Lage $2d$ wurde hierbei als zusätzlicher verfeinerbarer Parameter verwendet, wobei dem verfeinerten Wert allerdings keine besondere Bedeutung

¹⁵⁸Die trigonale ω -Phase emuliert für ein ideales hexagonales Achsenverhältnis von $c/a = \sqrt{3/8}$ und für eine ideale Atomanordnung mit $z(\text{Wyckoff-Lage } 2d) = \pm 1/3$ die Struktur einer kubisch innenzentrierten Kugelpackung.

beigemessen wurde, außer daß dadurch eine signifikant bessere Anpassung der Intensitätsmodulation ermöglicht wurde (durch die bessere Modellierung der mittleren Auslenkung der Zn-Atome in z -Richtung, entsprechend der kristallographisch beobachteten Wellung der primären Netze), mit in der Folge allgemein verbesserten Gütewerten für die jeweilige *Rietveld*-Verfeinerung, aber erwartungsgemäß nur geringem Einfluß auf die verfeinerten Gitterparameter.

Tab. 179: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Pulverdaten binärer intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems auf der Grundlage eines Strukturmodells der trigonalen ω -Phase.

Phase	$\chi_{\text{Ir}}/\%$	Probe	a/pm	c/pm	c/a	$\delta(c/a)$
$\text{Ir}_{10,2(2)}\text{Zn}_{89,8(2)}$	10,2	wh85	429,45(1)	262,96(2)	0,6123	0
$\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$	10,9	jg02	429,82(3)	262,98(2)	0,6118	0
$\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$	15,4	aa05	429,41(3)	262,90(2)	0,6122	0
$\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$	17,4	ak04	428,05(6)	262,63(4)	0,6135	0,0019
$\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$	18,8	mr05	427,68(7)	262,61(5)	0,6140	0,0027
$\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$	23,1	dsiii	423,91(3)	265,28(2)	0,6258	0,0219
IrZn_3	23,8	wh94	422,84(2)	265,19(1)	0,6272	0,0242
IrZn_3	24,0	sk02	422,82(3)	265,41(2)	0,6277	0,0251
IrZn_3	25,0	wh95	422,00(2)	266,08(1)	0,6305	0,0296
IrZn_3	26,6	wh104	420,91(3)	267,20(2)	0,6348	0,0366
$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$	26,9	wh14	426,05(6)	262,67(4)	0,6165	0,0068
IrZn_2	27,7	sfdta	419,13(3)	268,83(4)	0,6414	0,0474
IrZn_2	33,3	swe07	416,68(4)	270,78(4)	0,6499	0,0612
IrZn_2 (pseudokubisch)	33,3				0,6124	0

Die in Tab. 179 aufgelisteten Werte illustrieren den Gang dieser so bestimmten „Gitterparameter“ und des daraus bestimmten c/a -Verhältnisses. Auffällig hierbei sind die kontinuierliche Verkleinerung des a -Gitterparameters als Funktion der Zusammensetzung, sowie eine z. T. sprunghafter erfolgende Zunahme des c -Gitterparameters, bei insgesamt daraus resultierender Vergrößerung des c/a -Verhältnisses und zunehmender Abweichung vom pseudokubischen Idealwert. Die Abweichung zum idealen pseudokubischen Achsenverhältnis $c/a(\omega) = \sqrt{3/8}$ wird hierbei durch den Parameter

$$\delta(c/a) = \frac{c/a(\text{IrZn}_x)}{\sqrt{3/8}} - 1 \quad (28.1.9)$$

beschrieben.

Ausgenommen von der Auftragung sind nur die strukturell komplexen monoklinen Phasen IrZn_8 , IrZn_9 und IrZn_{13} , obgleich auch bei diesen eine qualitative Übereinstimmung der Reflexmuster festgestellt werden kann, sowie die Phase IrZn , die sich von der hexagonal dichtesten Kugelpackung ableitet und nur formal als Defektvariante der ω -Phase beschrieben werden kann, unter Vernachlässigung der „Umkehrung“ des c/a -Verhältnisses in diesem Fall.

Für die kubischen Phasen $\text{Ir}_{10,2(2)}\text{Zn}_{89,8(2)}$, $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ und $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ entspricht das ermittelte c/a -Verhältnis im Rahmen der statistischen Genauigkeit dem Erwartungswert von Null. Die jeweils verfeinerten Gitterparameter stimmen im wesentlichen überein, Abweichungen zeigen sich

erst im Größenordnungsbereich von 0,1 (*a*) bzw. 0,01 (*c*) Pikometern. Eine lineare Anpassung der *a*-Gitterparameter erfolgt daher auch beinahe durch eine konstante Funktion (Abb. 329, linke Ausgleichsgerade: $a/\text{pm} = -0,04(7) \chi_{\text{Ir}} + 430,0(9)$). Die ersten Abweichungen zeigen sich für die γ -messingartigen pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen und setzen sich für alle nachfolgenden Phasen bis zum IrZn_2 linear fort (Abb. 329, rechte Ausgleichsgerade: $a/\text{pm} = -0,76(4) \chi_{\text{Ir}} + 441,3(8)$). Eine Ausnahme hiervon bildet lediglich das $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$, das eher dem Trend der orthorhombischen Kolumnarstrukturen folgt.

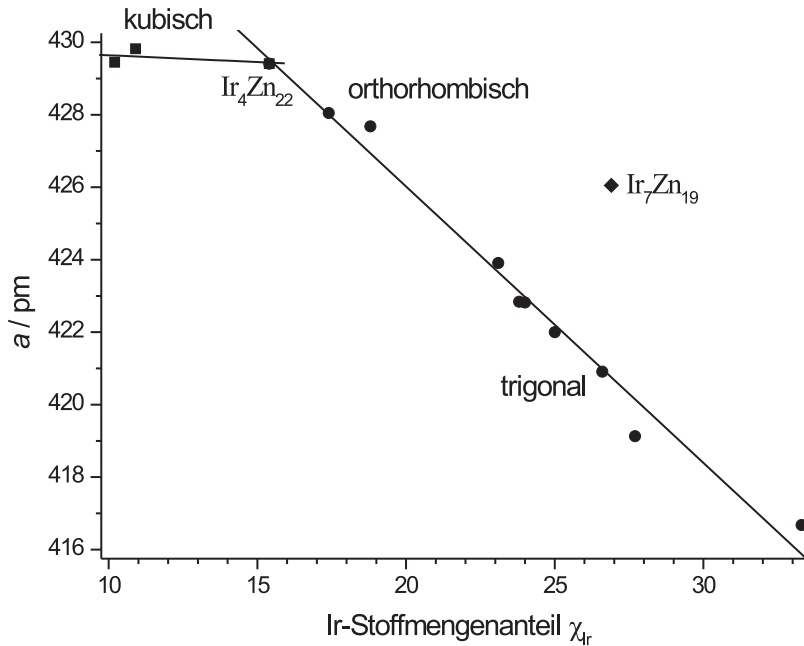


Abb. 329: Auftragung des ω -artigen „*a*-Gitterparameters“ der intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems als Funktion des Ir-Stoffmengenanteils χ_{Ir} . Quadratische Meßpunkte kennzeichnen die Phasen mit kubischer Symmetrie, kreisförmige alle weiteren Phasen, mit Ausnahme des rautenförmigen Meßpunktes der Phase $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$, die dem allgemeinen Trend nicht folgt. Die numerischen Daten sind in Tab. 179 aufgelistet.

Auf eindrucksvolle Weise zeigt Abb. 329 eine nahezu allen intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems zugrundeliegende metrische Verwandtschaft über das Bindeglied der trigonalen ω -Phase, die dadurch als für das gesamte System gültige Basis- bzw. Mittelwertsstruktur aufgefasst werden kann, und eine sukzessiv und linear erfolgende metrische Variation derselben. In der Weise wie die intermetallischen Phasen des Ir–Zn-Systems dadurch mit der trigonalen ω -Phase in Beziehung gebracht werden können, können sie mit der kubisch innenzentrierten β -Messingphase in Beziehung gebracht werden und auf diese Weise wiederum mit der Struktur der γ -Messingphase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, die als prototypische *Hume-Rothery* Phase verstanden werden kann und zufälligerweise auch die erste strukturell charakterisierte Phase des Ir–zn-Systems war.

28.1.4 Verallgemeinerte Defektstrukturen der primären Netze

Intermetallische Phasen als Defektvarianten der ω -Phase Eine bemerkenswerte Anzahl der Kristallstrukturen intermetallischer Phasen in den aus Edelmetallen und Zink gebildeten binären Systemen lassen sich auf der Grundlage des ω -Strukturmotivs beschreiben. Die vorgefundenen primären Netze unterscheiden sich im wesentlichen durch ihre Defektstruktur voneinander: die

topologisch unterschiedlich erfolgende Verknüpfung infolge der formalen Defektbildung bestimmt hierbei die Metrik des primären Netzes, die sich aus einem defektfreien Honigwabennetz im Sinne einer Gitter-Untergitter Beziehung ableiten lässt.

Die vorgefundene Häufigkeit des ω -Strukturmotivs, z. B. für binäre Phasen aus den Systemen Rh–Zn, Ir–Zn und Pt–Zn, legt die Vermutung nahe, daß sich dahinter ein allgemeines Strukturprinzip verbirgt, und das zugrundeliegende Konzept auf weitere, möglicherweise strukturell komplexere Phasen anderer binärer Systeme übertragen werden kann.

Die Suche nach entsprechenden Vertretern gestaltet sich allerdings insofern als schwierig, da in den allermeisten Fällen weder Symmetrie noch Metrik entsprechende Hinweise auf das Vorliegen einer ω -Defektvariante geben und die das ω -Strukturmotiv enthaltenden primären Netze zudem häufig in nichttrivialen Orientierungen zur konventionellen Elementarzelle angeordnet sind.

Bislang hat sich aber ein gemeinsames Merkmal herausgestellt, nämlich das wiederkehrendes Motiv eines 5656 Verknüpfungspunktes, der die Stelle der Defektbildung charakterisiert und typische Bindungslängen und -winkel aufweist (Abb. 330).

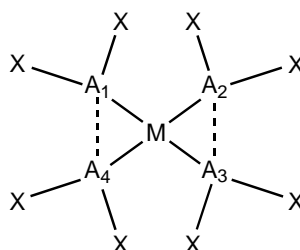


Abb. 330: 5656-Motiv in AlB_2 -Defektstrukturen

Insbesondere sind die Abstände $\overline{A_iM}$ und $\overline{A_iX}$ untereinander und wechselseitig fast gleich, die Winkel nahezu ideal $\angle(A_1MA_2) = \angle(A_3MA_4) \approx 108^\circ$; $\angle(A_2MA_3) = \angle(A_4MA_1) \approx 72^\circ$, und die Atome A_i und M sind näherungsweise in einer Ebene angeordnet (d.h. der Torsionswinkel $\delta(A_1A_4A_3A_2) \approx 0$). Deshalb sollte es möglich sein aus den berichteten Strukturdaten, selbst strukturell sehr komplexer Phasen, mittels einer Analyse der Bindungswinkel mögliche AlB_2 -artige Schichten aufzuspüren. Dazu müssen lediglich drei Winkel gefunden werden, die alle auf dasselbe Atom bezogen in den richtigen Bereichen liegen. Die folgende Tabelle enthält bisher bekannte Phasen und zeigt die Variabilität der entsprechenden Parameter:

Tab. 180: Bekannte AlB_2 -Defektstrukturen (Auswahl; Abstände in Å, Winkel in $^\circ$)

<i>Pearson</i>	Phase	$\langle A_iM \rangle$	$\langle A_iX \rangle$	$\angle(A_1MA_2)$	$\angle(A_2MA_3)$	$\angle(A_3MA_4)$	$\angle(A_4MA_1)$	$\delta(A_1A_4A_3A_2)$
<i>cI</i>	γ - Ir_2Zn_{11}	2,68(1)	2,67(5)	109,97	79,06	109,97	60	0
<i>hP</i>	$IrZn_3$	2,75(4)	2,60(5)	103,16	81,61	104,59	70,71	3,32
	δ - Co_2Zn_{15}	2,67(8)	2,68(2)	110,38	69,61	110,38	69,61	-0,12
<i>oP</i>	<i>oP</i> 38- Pt_7Zn_{12-4}	2,8(2)	2,65(8)	106,47	83,02	103,47	67,04	0,00
<i>mC</i>	<i>mC</i> 140- $Pt-Zn$	2,94(3)	2,8(1)	107,97	72,57	106,88	72,57	0,00
	<i>mC</i> 156- $Pt_{58}Zn_{98}$	2,9(2)	2,66(8)	105,04	83,50	105,35	66,14	-3,83
	$RhZn_9$	2,8(1)	2,73(2)	110,29	75,2	110,18	64,36	2,11
	$RhZn_{13}$	2,69	2,66	103,83	76,17	103,83	76,17	0,00

Teil IX

Zusammenfassung/Abstract

29 Das Zweistoffsystem Ir–Zn. Präparative Erschließung, Strukturchemie und Phasenbeziehungen

Eine systematische Untersuchung des Zweistoffsystem Ir–Zn beförderte zwölf bislang unbekannte intermetallische Phasen zu Tage. Zusätzlich zur bereits in der Literatur beschriebenen Phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, die im γ -Messing Strukturtyp kristallisiert, sind dies $\text{sp-IrZn}_{8,8}$, $\text{IrZn}_{8+\delta}$, $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$, $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$, $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$, IrZn_3 , $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$, IrZn_2 und IrZn . Zwei weitere Phasen, IrZn_9 und IrZn_{13} , wurden erstmals kurz vor bzw. kurz nach den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten hergestellt, wobei die Strukturbeschreibung des IrZn_9 sowie eine Übersicht über die strukturelle Charakterisierung des IrZn_{13} ebenfalls Bestandteil dieser Arbeit sind. Schließlich konnten mit $\text{Ir}_{7-7\delta}(\text{Mg,Zn})_{97-11\delta}$, $\text{Ir}_{13}(\text{Mg,Zn})_{56}$ und $\text{Ir}(\text{Mg,Zn})_3$ für drei der binären Phasen ternäre Substitutionsvarianten mit Mg hergestellt und vorläufig charakterisiert werden.

Hinweise zur Struktur der vorliegenden Arbeit sind in 11 zusammengefasst. Allgemeine Trends und Eigenschaften (z. B. den Magnetismus der binären Phasen betreffend) schildert Kapitel 9. Eine zusammenfassende graphische und tabellarische Übersicht über den Phasenbestand des Ir–Zn-System, einschließlich der wichtigsten kristallographischen Kenndaten enthält Kapitel 27. Aus den experimentellen Daten abgeleitete übergeordnete Konzepte werden in Kapitel 28 diskutiert.

Die Synthese der erwähnten intermetallischen Phasen erfolgte durch direkte Reaktion aus den Elementen bei hohen Temperaturen. Hierzu kamen gasdichte Reaktionsgefäße, vor allem Quarzglasampullen und Tantaltiegel, zum Einsatz. Das Aufschmelzen ternärer Proben gelang in Tantaltiegeln, die zusätzlich mit Einsätzen aus Glaskohlenstoff versehen waren. Als alternative Synthesemethoden wurden Experimente nach der pseudo-isopiestic Methode erprobt, sowie die Umsetzung von dünnen Filmen aus Ir-Metall, die zuvor durch thermische Zersetzung einer $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ -Vorläufersubstanz erzeugt worden waren. Die auf diese Weise erhaltenen Phasen wurden anschließend hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und Eigenschaften eingehender charakterisiert. Hierzu bediente man sich der Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern mit anschließender Einkristallstrukturanalyse und Verfeinerungen nach der *Rietveld*-Methode (zum Teil unter Einbeziehung von Superraumkonzepten). Die solchermaßen vorgenommene strukturelle Charakterisierung wurde durch elektronenmikroskopische Methoden (REM, SAED, HRTEM) unterstützt, sowie durch Messungen des thermischen Verhaltens, des spezifischen elektrischen Widerstandes, sowie der magnetischen Eigenschaften ergänzt. Auf diese Weise gelang es, die im folgenden beschriebenen intermetallischen Phasen zu charakterisieren.

Die bislang Zn-reichste Phase des Systems, IrZn_{13} , fiel in Form gut ausgebildeter, plättchenförmiger Kristalle an, die zumeist Anzeichen einer Schwalbenschwanzverzwilligung zeigten. Die Synthese erfolgte durch kurzes Aufschmelzen der Elemente bei 1100 °C und anschließende mehrtägige Wärmebehandlung bei 450 °C in einer gasdicht versiegelten Quarzglasampulle. IrZn_{13} zersetzt sich oberhalb von 580 °C peritektisch in IrZn_9 und flüssiges Zn. Unterhalb dieser Temperatur kristallisiert es isotyp zur Struktur des CoZn_{13} in der zentrosymmetrischen, monoklinen

Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) mit Gitterparametern von $a = 1093,25(4)$ pm, $b = 757,51(3)$ pm, $c = 512,93(2)$ pm, und $\beta = 101,039(3)^\circ$, sowie $Z = 2$ (*Pearson*-Symbol $mC28$). Die Kristallstruktur läßt sich als Stabpackung von eckenverknüpften Strängen aus Ikosaedern beschreiben, deren Zentren durch die Minoritätskomponente Ir besetzt sind. Die Strukturbeschreibung betont die Verwandtschaft zu den pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen, wobei die pentagonal-antiprismatischen Baueinheiten zu einer pseudo-zehnzähligen Intensitätsverteilung in der Schicht $hk0$ des reziproken Raumes Anlaß geben. Schichten mit hkl und $l \neq 0$ zeigen bis zu hohen Beugungsordnungen pseudo-fünzfählige Intensitätsmuster, so daß IrZn_{13} als Approximant eines möglichen dekagonalen oder ikosaedrischen Quasikristalls erscheint. Eine alternative Strukturbeschreibung hebt die enge Verwandtschaft zur ω -Phase hervor, mit $(\text{IrZn}_4)(\text{Zn}_9\Box)$ als Summenformel einer Defektvariante vom selbigen Typ.

Von den Zn-reichen Phasen erscheint IrZn_9 , bemessen am *Pearson* Symbol $mP394$, als diejenige mit der größten strukturellen Komplexität. IrZn_9 kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2/n$ (Nr. 13) mit Gitterabmessungen von $a = 1978,34(12)$ pm, $b = 911,68(9)$ pm, $c = 3223,38(21)$ pm, $\beta = 96,327(8)$ und $Z = 1$ (für die Formeleinheit $\text{Ir}_{39,4}\text{Zn}_{354,6}$). Die Elementarzelle umfaßt 99 kristallographisch unabhängige Lagen. Die Kristallstruktur des IrZn_9 zeigt metrische Beziehungen zum γ -Messing Strukturtyp. Entsprechend dieser Verwandtschaft findet man Struktur motive, die denen in der γ -Messing Struktur auf subtile Weise ähneln, so beobachtet man z. B. Cluster, deren äußere Schale durch ein nahezu reguläres Kuboktaeder aufgebaut wird und Fragmente einer pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstruktur. Außerdem läßt sich auch hier ein Bezug zur ω -Phase herstellen und die formale Summenformel einer entsprechenden Defektvariante zu $(\text{Ir}_{1,9}\text{Zn}_{5,1})(\text{Zn}_{12}\Box_2)$ ableiten. Oberhalb von 775°C wandelt sich IrZn_9 in die Hochtemperaturphase $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ um.

Benachbart zum IrZn_9 kristallisiert die Zn-reiche Phase $\text{sp-IrZn}_{8,8}$. Besonders auffällig ist die spiralförmige Morphologie, in der die Kristalle dieser Phase anfallen. Entgegen der kristallographischen Erwartung lassen sich Einkristalle für ein Röntgenbeugungsexperiment gewinnen. Demzufolge kristallisiert $\text{sp-IrZn}_{8,8}$ in einer pseudo-kubischen (ϕc), γ -messingartigen Elementarzelle mit $a_{\phi c} = 911,07(1)$ pm. Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen nichtsdestotrotz eine merkliche Aufspaltung der Hauptreflexe, sowie eine hinreichend große Anzahl von zusätzlichen Reflexen geringerer Intensität, die eine achtfache Vergrößerung der Elementarzelle hin zu einer Überstruktur mit $(2a_{\phi c} \times 2a_{\phi c} \times 2a_{\phi c})$ -Metrik nahelegen. Eine Strukturverfeinerung auf der Grundlage eines in geeigneter Weise angepassten Strukturmodells vom γ -Messingtyp war nicht erfolgreich. Das aus der besten Verfeinerung erhaltene Modell war nur mit trikliner Symmetrie vereinbar, was im Hinblick auf die besondere Kristallgestalt plausibel erscheinen mag. Als vorläufiges *Pearson* Symbol ergibt sich daher $aP104$.

Ausgehend von der Hochtemperaturphase $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ kann beim Abkühlen eine weitere Zn-reiche, monokline Phase erhalten werden – $\text{IrZn}_{8+\delta}$. Kristalle dieser Phase erscheinen quaderförmig, mit plättchenförmigem Habitus. $\text{IrZn}_{8+\delta}$ kristallisiert in der azentrischen, monoklinen Raumgruppe Im (Nr. 8) mit Elementarzellabmessungen von $a = 776,1(3)$ pm, $b = 3946,7(3)$ pm, $c = 779,6(7)$ pm, $\beta = 108,17(3)^\circ$ and $Z = 2$. Die Einheitszelle umfaßt 154 Atome ($mI154$), von denen 42 kristallographisch unabhängig sind. Die Struktur weist metrische Bezüge zu pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen sowie zur ω -Phase auf. Das Gitter ist metrisch orthorhombisch und bezüglich einer Teilstruktur pseudo-hexagonal. Die formale Summenformel in der Beschreibung als Defektvariante zur ω -Phase ist $(\text{Ir}_{7,5}\text{Zn}_{19,5})(\text{Zn}_{50}\Box_4)$.

IrZn_{8+δ} wandelt sich bei Temperaturen oberhalb von etwa 800 °C in die kubische Hochtemperaturphase Ir_{7-7δ}Zn_{97-11δ} um, die bei Raumtemperatur entsprechend nur metastabil erhalten werden kann. Die Phase Ir_{7-7δ}Zn_{97-11δ} weist ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet auf, das sich über den Intervall $8,9(2) \leq \chi_{\text{Ir}}/\% \leq 10,9(2)$ erstreckt. Der kubische Gitterparameter bleibt im selben Zusammensetzungsbereich dagegen nahezu konstant: $1821,4(2) \leq a/\text{pm} \leq 1822,4(2)$. Dies wird auf eine spezielle Form der Fehlordnung zurückgeführt, die in der Kristallstruktur des Ir_{7-7δ}Zn_{97-11δ} auf eine Teilstruktur beschränkt bleibt. Eine zweite, kongruente Teilstruktur, welche die erste durchdringt, ist dagegen über das gesamte Homogenitätsgebiet vollständig ausgeordnet. Die Kristallstruktur läßt sich als *Intergrowth*-Struktur aus sechs verschiedenen Clustern beschreiben, wobei zwei Cluster auf die zusammensetzungsinvariante, Ir-reiche Teilstruktur entfallen und zwei jeweils paarweise auftretende Cluster die zusammensetzungsvariable, Zn-reiche Teilstruktur bilden, die Träger der Phasenbreite ist. Durch den paarweisen Austausch von Clustern in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Phase, ergeben sich alle Arten der Fehlordnung (Lagefehlordnung, Mischbesetzung, Splitlagen). Die statistische Verteilung der Cluster eines Paares erklären die beobachtete Fehlordnung; die Cluster verhalten sich hierbei formal wie Pseudo-Atome. Metrik und Symmetrie der Phase lassen sich aus der γ -Messingphase Ir₄Zn₂₂ ableiten; bei der Elementarzelle des Ir_{7-7δ}Zn_{97-11δ} handelt es sich um eine $(2 a_\gamma \times 2 a_\gamma \times 2 a_\gamma)$ -fach vergrößerte Überstrukturvariante (*cF* 403–406, $Z = 4$). Von der Phase lassen sich idiomorphe Kristalle mit gekappt tetraedrischer Kristallform und isometrischem Habitus züchten. Neben der binären Phase existiert eine ternäre Substitutionsvariante mit Mg, deren Gitterparameter $a = 1838,00(9)$ pm beträgt.

Benachbart zur Ir-reicheren Phase Ir₂₁Zn₁₀₀ und im Anschluß an die Zn-reichere Hochtemperaturphase Ir_{7-7δ}Zn_{97-11δ} folgt die im γ -Messing Strukturtyp kristallisierende Phase Ir₄Zn₂₂, über deren Existenz und Kristallstruktur bereits 1972 durch *Arnberg* und *Westman* berichtet wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Struktur erneut bestimmt und hierbei zum ersten Mal mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. γ -Ir₄Zn₂₂ kristallisiert in der azentrischen, kubischen Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (Nr. 217) mit einem Gitterparameter von $a = 910,75(6)$ pm und $Z = 2$. Die Elementarzelle umfaßt 52 Atome (*cI* 52), bei vier kristallographisch unabhängigen Lagen. Die Struktur wird vorteilhaft durch den 26 Atome umfassenden γ -Messing Cluster beschrieben, dessen Aufbau klassischerweise durch aufeinanderfolgende, ineinander verschachtelte polyedrische Schalen erklärt wird. Daneben werden eine Reihe alternativer Strukturbeschreibungen des Ir₄Zn₂₂ vorgestellt, darunter die alternativen Clustermodelle von *Pearce* und *Anderson*, sowie Strukturbeschreibungen, die die γ -Messingphase in Beziehung zur β -Messingphase, zu pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen, zum Au₇In₃-Typ und davon abgeleiteten Strukturen und zur ω -Phase setzen. Auch auf die strukturelle Verwandtschaft zu tetraedrisch dicht gepackten Strukturen und dekadagonalen bzw. ikosaedrischen Quasikristallen wird hierbei kurz eingegangen.

Unmittelbar im Anschluß an die γ -Messingphase und unterhalb eines Ir-Stoffmengenanteils von $\chi_{\text{Ir}} \approx 23\%$ existieren mindestens zwei kristallographisch unterscheidbare γ -messingartige Phasen mit orthorhombischer Symmetrie. Ir₂₁Zn₁₀₀ und Ir₁₃Zn₅₆ sind Vertreter einer Klasse von pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen, zu denen in angepasster Aufstellung auch die Struktur des γ -Messings gerechnet werden kann. Beide Phasen kristallisieren in der zentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe *Cmce* (Nr. 64, früher als *Cmca* symbolisiert).

Die Elementarzelle des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ umfasst 484 Atome (oC 484), bei 40 kristallographisch unabhängigen Lagen, wohingegen die asymmetrische Einheit des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ durch 23 Atomlagen beschrieben wird, bei 276 Atomen in der Elementarzelle (oC 276). Die Gitterparameter des $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ sind $a = 1286,0(3)$ pm, $b = 909,9(2)$ pm und $c = 5991,6(9)$ pm, die des $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$ sind $a = 1284,5(1)$ pm, $b = 908,91(9)$ pm und $c = 3407,4(3)$ pm. Die Gitterparameter der ternären Substitutionsvariante $\text{Ir}_{13}(\text{Mg},\text{Zn})_{56}$ betragen $a = 1291,17(9)$ pm, $b = 915,57(7)$ pm und $c = 3451,1(2)$ pm, bei anderweitig gleicher (homöotyper) Kristallstruktur.

Dem Phasenfeld der pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen folgend, existiert eine Phase der idealen Zusammensetzung $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$. Die Phase, sowie die Ir-reichere Phase $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$, lassen sich als rhomboedrische Verzerrungsvarianten der γ -Messing Struktur beschreiben. Beide kristallisieren in der azentrischen, trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 160) mit jeweils 78 Atomen in der Elementarzelle (hR 78, $Z = 3$). Die hexagonalen Gitterparameter betragen $a = 1271,93(4)$ pm und $c = 796,17(3)$ pm für das $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$, sowie $a = 1286,15(6)$ pm und $c = 778,78(5)$ pm für das $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$. Die rhomboedrische Verzerrung der idealerweise kubischen Elementarzelle ist für beide Phasen gegenläufig: $c/a(\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}) \approx 0,626$; $\alpha_c(\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}) \approx 89,156^\circ$ und $c/a(\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}) \approx 0,606$; $\alpha_c(\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}) \approx 90,429^\circ$ verglichen mit $\sqrt{3}/8$ und 90° als idealtypische Werte der kubischen Elementarzelle. Zusammen mit $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$ bilden diese Phasen ein Beispiel für das Färbeproblem bei intermetallischen Phasen. Bemerkenswert ist hierbei vor allem die Wiederkehr eines vergleichsweise einfachen, ähnlichen Strukturmotivs für unterschiedliche Zusammensetzungen und in Nachbarschaft zu strukturell komplexen Phasen.

Flankiert von den γ -messingartigen, rhomboedrischen Verzerrungsvarianten $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$ und $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ existiert mit IrZn_3 die, dem Anschein nach, trotz einfacher Verhältnisformel, strukturell komplexeste Phase des Zweistoffsystems. Die Kristallstruktur des IrZn_3 wird im überwiegenden Teil dieser Arbeit als die in gewissem Sinn prototypische Defektvariante der ω -Phase beschrieben. Die metrische Beziehung zur ω -Phase verdeutlicht sich anhand einer ($\sqrt{7}a_\omega \times \sqrt{7}a_\omega \times 3c_\omega$)-fach vergrößerten Überstruktur-Elementarzelle und eines formalen Defektmodells, das sich durch die Formel $(\text{Ir}_5\text{Zn}_2)(\text{Zn}_{13}\square)$ beschreiben läßt. Diese Strukturbeschreibung gibt in Wirklichkeit aber nur ein *gemittelt*es Bild wieder, insofern, als es sich bei IrZn_3 um das Beispiel einer zweidimensional inkommensurabel modulierten Phase handelt. Jedoch ist die Abweichung der Modulationsvektorkomponenten von den Werten einer kommensurabel modulierten Struktur so gering, daß sich auch von einem *beinahe-kommensurabel* Fall sprechen läßt. Die kommensurable Überstruktur wird mittels der chiralen, trigonalen Raumgruppen $P\bar{3}_1$ (Nr. 144) und $P\bar{3}_2$ (Nr. 145) beschrieben, mit Gitterparametern, die infolge eines, über den Bereich von $0,238 \leq \chi_{\text{Ir}} \leq 0,264$ ausgedehnten Homogenitätsgebietes, das die Idealzusammensetzung IrZn_3 beinhaltet, im Bereich von $a = 1118,03(6)$ – $1110,4(4)$ pm und $c = 796,22(6)$ – $803,6(3)$ pm liegen. Die hexagonale Elementarzelle enthält 60 Atome, wovon 20 die asymmetrische Einheit und eine Formeleinheit bilden (hP 60, $Z = 3$). Die Kristallstruktur des IrZn_3 ist eng mit der des $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$ verwandt, sowie mit denen des Au_7In_3 , welches eine Überstruktur zur γ -Messingphase bildet, und des Cu_7In_3 , welches in einer ähnlichen und doch eigenständigen Struktur kristallisiert. Die inkommensurabel modulierte Beschreibung erfolgt auf der Grundlage einer Basisstruktur mit $a = 421,97(1)$ pm, $c = 798,24(2)$ pm und Modulationsvektoren $\mathbf{q}_1 = 0,28659(9)\mathbf{a}^* + 0,13286(8)\mathbf{vb}^*$, $\mathbf{q}_2 = -0,13286(8)\mathbf{va}^* + 0,4194(1)\mathbf{b}^*$ in der (3+2)-dimensionalen Superraumgruppe $P\bar{3}(\alpha, \beta, 1/3)(-\beta, \alpha + \beta, 2/3)$. Die inkommensurable Modulation bedingt eine komplizierte strukturelle Ausdifferenzierung, die sich in der Ausbildung einer

Dreiecksdomänenstruktur manifestiert, welche mittels hochaufgelöster Durchstrahlungselektronenmikroskopie abgebildet werden kann. Neben den strukturellen Eigenheiten zeigt IrZn₃ bemerkenswerte kooperative magnetische Eigenschaften, namentlich einen Übergang in eine ferromagnetische Phase unterhalb einer kritischen Temperatur von $T_c \approx -173\text{ °C}$. Die Wechselbeziehung zwischen der inkommensurabel modulierten Phase mit Dreiecksdomänenstruktur und den ferromagnetischen Eigenschaften ist derzeit noch unklar, jedoch erscheint es möglich, daß beide Effekte durch die Existenz einer Ladungsdichtewelle aneinander gekoppelt sein könnten.

Unmittelbar an das Zustandsgebiet des Ir₇Zn₁₉ angrenzend, jedoch Ir-reicher als dasselbe beobachtet man eine weitere metastabile Hochtemperaturphase, die aufs engste mit der auf der Zn-reicheren Seite des Ir₇Zn₁₉ lokalisierten Phase des IrZn₃ verwandt ist. Man beobachtet hierbei dieselbe ($\sqrt{7}a_\omega \times \sqrt{7}a_\omega \times 3a_\omega$)-fach vergrößerte Metrik, jedoch unweigerlich in Form von Zwillingkristallen. Hierbei wird sowohl eine makroskopische Zwillingsbildung festgestellt, als auch eine Zwillingsbildung auf der Basis von statistisch verteilten Mikrodomänen, was Anlaß zu dreidimensional ausgedehnter diffuser Streuung gibt. Die Strukturaufklärung des IrZn₂ auf der Grundlage eines makroskopischen Zwillings war anhand der erhaltenen experimentellen Daten bislang nicht erfolgreich durchführbar, jedoch wurden alle notwendigen theoretischen Grundlagen, wie die Bestimmung des Zwillingsgesetzes, gelegt. Mehr war im Falle der qualitativen und semi-quantitativen Beschreibung der diffusen Beugungsphänomene zu erreichen: hierbei konnte zunächst die dreidimensionale Form der diffusen Streuung aus Feinbereichselektronenbeugungsaufnahmen rekonstruiert werden, anschließend ließ sich eine Beziehung zum dreidimensionalen Verlauf der *Fermi*-Fläche strukturell verwandter Phasen herstellen, wobei die Ableitung eines funktionellen Zusammenhangs zur Beschreibung der dreidimensionalen Fläche in impliziter Darstellung gelang. Schließlich gelang auch die Simulation der diffusen Beugungsphänomene auf der Grundlage eines schematischen Mikrodomänenmodells. Im Zusammenspiel mit weiteren experimentellen Resultaten und vor allem auf Basis von Beugungsexperimenten an polykristallinen Proben („Einkristallen“ und Pulvern) läßt sich folgern, daß IrZn₂ eine binäre *lock-in* Phase des inkommensurabel modulierten IrZn₃ darstellt, wofür die Zwillingsbildung ein untrügliches Zeichen darzustellen scheint (wie übrigens auch im Falle der ternären Substitutionsvariante Ir(Mg,Zn)₃). Insbesondere lassen sich IrZn₃, IrZn₂, sowie Ir(Mg,Zn)₃ eindeutig hinsichtlich der beobachteten Variation der Gitterparameter in jeweils nicht überlappenden Intervallen voneinander unterscheiden.

Die Phase IrZn schließlich stellt sich als die strukturell einfachste Phase des binären Systems dar. Ähnlich wie Ir₇Zn₁₉ besitzt die Phase nur eine verschwindend geringe Phasenbreite, entsprechend einer vollständig ausgeordneten Struktur, die sich als binär dekorierte Variante der hexagonal dichtesten Kugelpackung auffassen läßt. IrZn kristallisiert in der azentrischen, hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}m2$ (Nr. 187) mit $a = 276,34(1)$ pm und $c = 421,86(2)$ pm, sowie einem hexagonalen Achsenverhältnis $c/a = 1,527$, das nur geringfügig vom idealen Achsenverhältnis $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1,633$ abweicht. Die Struktur entspricht daher topologisch der des WC-Typs, jedoch mit einem davon abweichenden, speziellen Achsenverhältnis, weshalb die Bezeichnung als LiRh-Typ gerechtfertigt erscheint (ähnlich wie sich die hexagonale ω -Phase als AlB₂ mit speziellem Achsenverhältnis auffassen läßt). Die Phase läßt sich in Beziehung zu anderen LiM-Phasen (M = Rh, Pd, Pt) desselben Typs setzen, die alle für eine Valenzelektronenzahl von 10 bzw. 11 stabilisiert werden. Bemerkenswert ist hierbei auch, daß die äquiatomaren Phasen MZn der isovalenten Elemente M = Co und M = Rh jeweils eine eigenständige Struktur einnehmen (im

Gegensatz zu dem, was das klassische *Hume-Rothery* Konzept fordert), wobei nur das RhZn in dem ansonsten bei MZn-Phasen (worin M nun allgemein ein Übergangsmetall darstellt) vorherrschenden CsCl-Typ kristallisiert.

In der Zusammenschau der strukturell aufgeklärten Phasen zeigt sich, daß beinahe alle von ihnen in irgendeiner Weise als Defektvarianten entweder der γ -Messing- oder der ω -Phase beschrieben werden können. Dies ist mit nur geringen Anpassungen selbst für die strukturell am weitesten ausdifferenzierten Zn-reichen Phasen IrZn₉ und IrZn_{8+ δ} möglich. Es scheint daher nicht zu weit zu gehen, ein gemeinsames Aufbauprinzip der binären intermetallischen Phasen des Ir-Zn-Systems zu vermuten, das einen tieferen Einblick in die Strukturchemie dieser Phasen gestattet. Die Existenz (mindestens) einer inkommensurabel modulierten Phase läßt vermuten, daß die gemeinsame Beschreibung einiger dieser – sich in ihrer kommensurablen Beschreibung stark voneinander unterscheidenden – Phasen auf der Grundlage von Superraumkonzepten möglich sein könnte.

Dies zu prüfen, sowie die Aufklärung der elektronischen Ursachen der experimentell beobachtbaren strukturellen Ausdifferenzierung, die allein angesichts der Anzahl vorgefundener binärer intermetallischer Phasen erwähnenswert ist, bleibt zukünftigen Forschern überlassen – so daß, trotz des erreichten, umfassenden Kenntnisstands über die Strukturchemie und Phasenbeziehungen der intermetallischen Phasen des Ir-Zn-Systems, an dieser Stelle kaum mehr festgestellt werden kann, als daß ein Anfang gemacht ist . . . mögen Titanen das Werk vollenden!

30 The Binary System Ir–Zn. Preparative Exploration, Structural Chemistry and Phase Relations

As a result of a systematic investigation of the binary Ir–Zn system twelve hitherto unknown intermetallic phases were discovered in addition to the earlier reported γ -brass type phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, namely $\text{sp-IrZn}_{8,8}$, $\text{IrZn}_{8+\delta}$, $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$, $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$, $\text{Ir}_{13}\text{Zn}_{56}$, $\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}$, IrZn_3 , $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$, IrZn_2 and IrZn . Another two, most zinc-rich phases – IrZn_9 and IrZn_{13} – were synthesized for the first time, with their crystal structure elucidated in the following, in advance and after the work described in this thesis, respectively, whereas the structural description of IrZn_9 and a survey of the structural characterization of IrZn_{13} is given in this thesis. For three of the phases ternary substitutional variants were successfully synthesized: $\text{Ir}_{7-7\delta}(\text{Mg,Zn})_{97-11\delta}$, $\text{Ir}_{13}(\text{Mg,Zn})_{56}$ and $\text{Ir}(\text{Mg,Zn})_3$.

Some remarks concerning the internal structure of this thesis are given in section 11. General tendencies regarding the properties (e.g. the magnetism) of the binary phases are discussed in chapter 9. A graphical and tabular summary of the phase inventory of the Ir–Zn-system, including the most important crystallographic features is given in chapter 27. Generalizations and meta-concepts, which were derived from the experimental results for particular phases, are presented in chapter 28.

The synthesis of the aforementioned intermetallic phases employed solid state reactions of the elements utilizing gas-tight reaction vessels, namely fused silica ampoules or welded tantalum crucibles, sporadical equipped with glassy carbon insets for the latter. In addition, some samples were synthesized using the pseudo-isopiestic vapour pressure method, and some other ones were prepared starting from thin films of iridium metal, deposited from a thermally decomposed $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ precursor. The phases were subsequently characterized, totally or in part, by means of X-ray diffraction on powder samples and single crystals, accompanied by single crystal structure and *Rietveld*-refinements (partly using superspace methods), supported by scanning and transmission electron microscopy and electron diffraction (SEM, HRTEM, SAED), supplemented by thermal analyses, electrical resistivity and magnetic property measurements. The results of these studies, employing the aforementioned methods, gave a unique picture for each intermetallic phase, as will be described in the following.

Well-developed crystals of IrZn_{13} with a platelike habit, mostly showing signs of swallowtail twinning, were obtained after heat treatment at 450 °C for several days, following a previous short treatment at 1100 °C, in sealed quartz tubes. It decomposes peritectically at 580 °C into IrZn_9 and liquid Zn. It crystallizes isotypic to the CoZn_{13} -type structure, as do several other MZn_{13} compounds with $M = \text{Mn, Fe or Rh}$ as the minority component. IrZn_{13} crystallizes in the centrosymmetric monoclinic space group $C2/m$ (No. 12) with $a = 1093,25(4)$ pm, $b = 757,51(3)$ pm, $c = 512,93(2)$ pm, $\beta = 101,039(3)^\circ$ and $Z = 2$ (*Pearson-Symbol* $mC28$). The crystal structure is described by the rod-like packing of corner-connected chains of icosahedra centered by the single iridium site. The icosahedral chains are related to pentagonal-antiprismatic columnar phases giving rise to a pseudo-tenfold reciprocal section hkl for $l = 0$ and pseudo-fivefold sections for other values of l , reminding of the diffraction patterns of decagonal or icosahedral quasicrystals. An alternative way of structure description emphasizes the close relationship to ω -type phases, yielding $(\text{IrZn}_4)(\text{Zn}_9\Box)$ as a formula describing the defective structure.

IrZn_9 is a structurally most complex ($mP\ 394$) among the zinc-rich phases which crystallizes in the centrosymmetric monoclinic space group $P\ 2/n$ (No. 13, cell choice 2) with lattice parameters of $a = 1978,34(12)$ pm, $b = 911,68(9)$ pm, $c = 3223,38(21)$ pm, $\beta = 96,327(8)$ and $Z = 1$ (for a formula unit of $\text{Ir}_{39,4}\text{Zn}_{354,6}$). The unit cell comprises 99 crystallographically unique atoms. The crystal structure of IrZn_9 exhibits metrical relationships to the γ -brass type which are accomplished by intriguing structural motifs found in other γ -brass related phases, namely clusters enclosed by nearly regular cuboctahedral shells or diversely interconnected fragments of pentagonal-antiprismatic columns. As another alternative there is a description based on defective ω -type layers yielding $(\text{Ir}_{1,9}\text{Zn}_{5,1})(\text{Zn}_{12}\square_2)$ as the appropriate formula. IrZn_9 transforms upon heating around 775°C into the high-temperature phase $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$.

The zinc-rich sp- $\text{IrZn}_{8,8}$ is found next to IrZn_9 crystallizing in a rather bizarre spiral (sp) morphology. From a single crystal X-ray diffraction experiment it is deduced that sp- $\text{IrZn}_{8,8}$ crystallizes with a pseudo-cubic (ϕc), γ -brass like metric of approximately $a_{\phi c} = 911,07(1)$ pm. Nevertheless X-ray powder diffractograms show a significant splitting of the main reflection and a reasonable number of weak superstructure reflections in agreement with a $(2a_{\phi c} \times 2a_{\phi c} \times 2a_{\phi c})$ -fold enlargement of the unit cell. A refinement of the structure assuming a structural model derived from a suitably adapted γ -brass type structure was not successful, except for a disproval of any higher symmetry than triclinic, which seems meaningful, regarding the notable crystal shape. The structure would then be best described by a *Pearson* symbol of $aP\ 104$.

$\text{IrZn}_{8+\delta}$ is another monoclinic zinc-rich phase, which can be obtained from its high-temperature modification $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ upon cooling. Its crystals are of an oblong polyhedral shape with a needle- or platelike habit. $\text{IrZn}_{8+\delta}$ crystallizes in the acentric monoclinic space group Im (No. 8, cell choice 3) with $a = 776,1(3)$ pm, $b = 3946,7(3)$ pm, $c = 779,6(7)$ pm, $\beta = 108,17(3)^\circ$ and $Z = 2$. The unit cell comprises 154 atoms ($mI\ 154$), of which 42 are unique. The structure is metrically orthorhombic and shows additional signs of a hexagonal pseudo-symmetry, regarding a partial structure. The structure is formally related to the ω -type by a layer formula according to $(\text{Ir}_{7,5}\text{Zn}_{19,5})(\text{Zn}_{50}\square_4)$.

Another zinc-rich phase was found at elevated temperatures – $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ – which proves to be a high-temperature modification of both IrZn_9 and $\text{IrZn}_{8+\delta}$ metastable at room temperature. The phase exhibits a pronounced phase width within the interval $8,9(2) \leq \chi_{\text{Ir}}/\% \leq 10,9(2)$, whereas the cubic lattice parameter remains nearly constant $1821,4(2) \leq a/\text{pm} \leq 1822,4(2)$ within this range. This is ascribed to the special type of crystal structure, which can be described as an intergrowth of six different atomic clusters. Two of these clusters form a compositionally invariant iridium-rich substructure, spanning the face-centered cubic unit cell, while two pairs of clusters each constitute a compositionally variable zinc-rich substructure, heavily affected by all kinds of disorder (positional and substitutional, split sites). The disorder is resolved by assuming a statistical intergrowth of pairs of clusters, much like a statistical disorder of atoms, but with clusters acting as pseudo-atoms instead. Metrically and symmetrically the structure is derivable from the γ -brass type structure of $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$, by a $(2a_\gamma \times 2a_\gamma \times 2a_\gamma)$ -fold enlargement of the unit cell ($cF\ 403-406$, $Z = 4$). The phase can be grown to beautifully shaped truncated tetrahedral crystals with isometric habit. A ternary substitutional variant with magnesium exists, which is homotypic in structure, with an enlarged cubic lattice parameter of $a = 1838,00(9)$ pm.

Adjacent to the more zinc-rich phase $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ and nearby the more iridium-rich phase $\text{Ir}_{21}\text{Zn}_{100}$ one finds the prototypical γ -brass type phase $\text{Ir}_4\text{Zn}_{22}$. Its structure was solved first

by *Arnberg* and *Westman* in 1972 and redetermined (and anisotropically refined for the first time) in this thesis. γ -Ir₄Zn₂₂ crystallizes in the acentric cubic space group $I\bar{4}3m$ (No. 217) with $a = 910,75(6)$ pm and $Z = 2$. The unit cell comprises 52 atoms (cI 52), of which four are unique. The structure is best described by the characteristic 26 atoms γ -brass type clusters (or related clusters like the *Pearce* cluster or *Anderssons* augmented *tetraederstern* cluster), but this thesis emphasizes a notable number of alternative structural descriptions relating the γ -brass type to either the β -brass phase, the pentagonal-antiprismatic columnar structures, the Au₇In₃-type and related structures or to the ω -phase as well as to tetrahedrally closed packed structures and decagonal and icosahedral quasicrystals.

Following the γ -brass type structure of Ir₄Zn₂₂ at least two other γ -brass like intermetallic phases reside in the constitutional diagram of the Ir–Zn system below $\chi_{\text{Ir}} \approx 23\%$. Ir₂₁Zn₁₀₀ and Ir₁₃Zn₅₆ are both distinct examples of pentagonal-antiprismatic columnar structures. Both crystallize in the centrosymmetric orthorhombic space group type $Cmce$ (No. 64, formerly symbolized as $Cmca$). The unit cell of Ir₂₁Zn₁₀₀ comprises 484 atoms (oC 484), of which 40 are unique, whereas Ir₁₃Zn₅₆ has 23 atoms in its asymmetric unit, and a total of 276 in its unit cell (oC 276). The lattice parameters of Ir₂₁Zn₁₀₀ are $a = 1286,0(3)$ pm, $b = 909,9(2)$ pm and $c = 5991,6(9)$ pm, while the ones of Ir₁₃Zn₅₆ are $a = 1284,5(1)$ pm, $b = 908,91(9)$ pm and $c = 3407,4(3)$ pm. The lattice parameters of a ternary substitutional variant Ir₁₃(Mg,Zn)₅₆ are $a = 1291,17(9)$ pm, $b = 915,57(7)$ pm und $c = 3451,1(2)$ pm, at otherwise homiootypic crystal structure.

Next to the phase region of the orthorhombic pentagonal-antiprismatic columnar structures another γ -brass related phase is found, namely Ir₆Zn₂₀. This phase, as well as the more iridium-rich phase Ir₇Zn₁₉, can be conceived as rhombohedrally distorted variants of the prototypical γ -brass type structure. Both crystallize in the acentric trigonal space group type $R\bar{3}m$ (No. 160) with 78 atoms in the unit cell (hR 78) and $Z = 3$. The hexagonal lattice parameters are $a = 1271,93(4)$ pm and $c = 796,17(3)$ pm for Ir₆Zn₂₀ and $a = 1286,15(6)$ pm and $c = 778,78(5)$ pm for Ir₇Zn₁₉, respectively. The rhombohedral distortion from the ideal cubic unit cell is opposite for both phases: $c/a(\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}) \approx 0,626$; $\alpha_c(\text{Ir}_6\text{Zn}_{20}) \approx 89,156^\circ$ and $c/a(\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}) \approx 0,606$; $\alpha_c(\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}) \approx 90,429^\circ$ with $\sqrt{3/8}$ and 90° as the ideal values for the cubic unit cell. Together with Ir₄Zn₂₂ these phases are a notable example for the colouring problem of intermetallic alloys.

In-between the rhombohedrally distorted γ -brass type structures the hitherto structurally most complex phase of the binary system is lurking. For the most part of the thesis the crystal structure of IrZn₃ is described as another, arguably the prototypical, defective ω -type structure with a unit cell metrically related to the ω -phase by a $(\sqrt{7}a_\omega \times \sqrt{7}a_\omega \times 3a_\omega)$ -fold cell enlargement and a layer formula according to (Ir₅Zn₂)(Zn₁₃□). Nevertheless the truth is that this description is only valid *on average*, insofar IrZn₃ is in fact two-dimensionally incommensurately modulated, albeit the deviation of the modulation vector components from their corresponding commensurate values is tiny (near-commensurate case). The commensurate structure is described in the chiral, trigonal space group $P\bar{3}_1$ (No. 144) or $P\bar{3}_2$ (No. 145) with lattice parameters in the range of $a = 1118,03(6)$ – $1110,4(4)$ pm and $c = 796,22(6)$ – $803,6(3)$ pm. The hexagonal unit cell comprises 60 atoms, 20 of which constitute an asymmetric unit and a formula unit (hP 60, $Z = 3$). The crystal structure of IrZn₃ is structurally closely related to those of Co₂Zn₁₅, Au₇In₃, and Cu₇In₃, which in turn are related to the γ -brass type structure. The flexibility of the lattice parameters

is an expression of a marked phase width. The homogeneity range comprises the interval $0,238 \leq \chi_{\text{Ir}} \leq 0,264$ including a phase of ideal composition IrZn_3 . The incommensurately modulated structure is described by a basic unit cell of $a = 421,97(1)$ pm, $c = 798,24(2)$ pm and modulation vectors $\mathbf{q}_1 = 0,28659(9) \mathbf{a}^* + 0,13286(8) vb^*$, $\mathbf{q}_2 = -0,13286(8) va^* + 0,4194(1) \mathbf{b}^*$ in the (3+2)-dimensional superspace group $P\bar{3}(\alpha, \beta, 1/3)(-\beta, \alpha + \beta, 2/3)$. The incommensurate modulation results in a complicated triangular domain structure, which can be visualized by means of high-resolution transmission electron microscopy. Beside the structural peculiarities, IrZn_3 shows a cooperative magnetic behaviour of ferromagnetic characteristic below $T_c \approx -173$ °C. However, the interrelation between magnetism and structure remains unclear so far, with both effects potentially related by the presence of a charge-density wave in the compound.

The structure of IrZn_2 , another high-temperature phase metastable at ambient temperature, is closely related to the structure of IrZn_3 . Here one observes the same $(\sqrt{7} a_\omega \times \sqrt{7} a_\omega \times 3 a_\omega)$ -type metric, but either inevitably twinned on the macroscale or riddled with twinned microdomains resulting in pronounced three-dimensional diffuse scattering. Though all attempts for a single crystal structure refinement were not successful, the qualitative and semi-quantitative description of the diffuse scattering intensity loci was in a fourfold way: first it was possible to reconstruct the overall shape of the diffuse scattering from SAED micrographs, second the shape could be related to the characteristic shape of the *Fermi*-surface for alloys similar in structure, third it could be described by an analytic expression and fourth it could be simulated via a schematic microdomain model. Together with other evidence it can be concluded that IrZn_2 is a lock-in phase to the incommensurately modulated IrZn_3 and it is conjectured that twinning is a unquestionable sign for it (as $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ proves to be a lock-in phase by X-ray powder diffraction *Rietveld*-refinements and is twinned in the same manner). Experimental evidence is given, that IrZn_3 , IrZn_2 , and $\text{Ir}(\text{Mg},\text{Zn})_3$ are discernible from each other from the variation of their lattice parameters, restricted to non-overlapping intervals of their values, alone.

The phase IrZn is the most simplest intermetallic phase of the binary system. Similar to $\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ it has only a narrow homogeneity range and accordingly a fully ordered crystal structure, which is a coloured version of a hexagonal closest packing. IrZn crystallizes in the acentric hexagonal space group $P\bar{6}m2$ (No. 187) with $a = 276,34(1)$ pm and $c = 421,86(2)$ pm ($c/a = 1,527$). The structure is of the LiRh -type with 11 valence electrons per formula unit (similar to other LiM phases with $M = \text{Rh}, \text{Pd},$ and Pt with either 10 or 11 valence electrons, each). It is remarkable because the equi-atomic phases MZn , with M given by the isovalent elements Co, Rh and Ir , each form a different crystal structure (unexplainable by the classical *Hume-Rothery* rule) and only RhZn crystallizes in the otherwise preferred CsCl -type for equi-atomic phases of the transition metals with zinc.

Most of the aforementioned phases can be described as some sort of defective superstructure variants of either a ω - or a γ -type phase. This is true even for the most complex zinc-rich phases IrZn_9 and $\text{IrZn}_{8+\delta}$, which show the structural motif of the ω -phase, despite their remarkably high degree of structural differentiation. Thus, there seems to be a valid general concept for the description and the deeper understanding of nearly all intermetallic phases of the binary system, possibly employing superspace concepts even for the commensurately modulated structures.

On the other hand, it merely marks a point to start from – for a task of herculean dimensions. . .

A Vertiefungen

A.1 Ergänzungen zum Themenkomplex IrZn

A.1.1 Der LiRh-Typ als Variante des Mg-Typs

Mit einem Achsenverhältnis von $c/a \approx 1,527$ entspricht IrZn einer verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung ($c/a(hcp) = \sqrt{8/3} \approx 1,633$), in der sich ungleichartige Atome mit 264,5 pm signifikant näher kommen als gleichartige mit 276,3 pm, während die entsprechenden interatomaren Abstände in einer Struktur vom Typ der hexagonal dichtesten Kugelpackung identisch wären (Verstärkung heteronuklearer Wechselwirkungen).

Um zeigen zu können, wie sich eine Variation des c/a -Verhältnisses im einzelnen auf die Verteilung der interatomaren Abstände in den genannten Strukturtypen auswirkt, sind die nachfolgenden Beziehungen

$$d_{MM}^{\perp c} = a, \quad (\text{A.1.1})$$

$$d_{MM}^{\parallel c} = c, \quad (\text{A.1.2})$$

$$d_{MM'}^{\text{tpr}} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}, \text{ sowie} \quad (\text{A.1.3})$$

$$d_{MM'}^{\text{TPR}} = \sqrt{\frac{4a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}, \quad (\text{A.1.4})$$

von Vorteil. Darin kennzeichnen die Indizes MM und MM' interatomare Abstände zwischen gleichartigen und ungleichartigen Atomen (homo- und heteronukleare Kontakte). Die Kürzel „tpr“ und „TPR“ stehen stellvertretend für den Abstand vom Zentrum eines trigonalen Prismas zu einem seiner Eckpunkte. Die Kantenlänge des mit „TPR“ bezeichneten trigonalen Prismas beträgt hierbei das Doppelte von jener des „tpr“-Prismas, dessen Kantenlänge der Länge des a -Gitterparameters entspricht ($k(\text{TPR}) = 2k(\text{tpr})$; $k(\text{tpr}) = a$).

Ein Vergleich der Auswirkungen einer Variation des c/a -Verhältnisses auf die Verteilung der interatomaren Abstände erfordert die Normierung der Strukturen auf gleiches Elementarzellvolumen (äquivalent: gleiche Massendichte; hier: V_{LiRh} als Referenz). Das Volumen einer hexagonalen Elementarzelle V_h berechnet sich allgemein nach

$$V_h = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (\text{A.1.5})$$

aus den Gitterkonstanten a und c . Daraus und mit $c = (c/a)a$, sowie $(c/a)_{LiRh} = \frac{3}{2}$ erhält man den gewünschten Zusammenhang

$$a_i = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{(c/a)_i} V_{LiRh} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3}{2} \frac{1}{(c/a)_i} \right)^{\frac{1}{3}} a_{LiRh} \quad (\text{A.1.6})$$

zur Normierung der interatomaren Abstände unter der Randbedingung der Volumengleichheit $V_i = V_{LiRh}$ der Strukturen. Im Einzelnen erhält man $a_{hcp}/a_{LiRh} = \left(\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3}{2}} \right)^{\frac{1}{3}}$ und $a_{WC}/a_{LiRh} = \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{3}}$

als Normierungsgleichungen. Auf diese Weise errechnen sich die folgenden relativen interatomaren Abstände in den topologisch äquivalenten Strukturtypen des Mg (hcp), $LiRh$ und WC :

$$\begin{array}{lcl}
 Mg \ (hcp) \ \left(c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} \right) & d_{MM'}^{tpr} = d_{MM}^{\perp c} < d_{MM'}^{TPR} < d_{MM}^{\parallel c} \\
 & 0,972 = 0,972 < 1,375 < 1,587 \\
 \\
 LiRh \ (c/a = 1,5) & d_{MM'}^{tpr} < d_{MM}^{\perp c} < d_{MM'}^{TPR} < d_{MM}^{\parallel c} \\
 & 0,946 < 1 < 1,377 < 1,5 \\
 \\
 WC \ (c/a = 1) & d_{MM'}^{tpr} < d_{MM}^{\perp c} = d_{MM}^{\parallel c} < d_{MM'}^{TPR} \\
 & 0,874 < 1,145 = 1,145 < 1,440
 \end{array} \tag{A.1.7}$$

Der Auflistung entnimmt man:

- (i) bezüglich der ersten Koordinationssphäre erfolgt in Richtung $hcp \rightarrow WC$ eine zunehmende Kontraktion des interatomaren Abstandes, d. h. eine Verstärkung der heteronuklearen Wechselwirkungen in primärer Koordination,
- (ii) der Übergang vom Mg - zum $LiRh$ -Typ ist durch einen Symmetriebruch gekennzeichnet: die antikuboktaedrische Koordinationsumgebung (hcp ; CN 12) spaltet sich in ein trigonal prismatisches und ein hexagonal planares Koordinationsmuster auf ($LiRh, WC$; CN 6+6).
- (iii) ein vergleichbarer Symmetriebruch erfolgt beim Übergang vom $LiRh$ - zum WC -Typ (bei isometrischem Achsenverhältnis): die Abfolge einer hexagonal planaren und einer linearen Koordination ($LiRh$; CN 6+2) wird im WC -Typ zu einer hexagonal bipyramidalen Koordinationsumgebung (CN 8).
- (iv) zusätzlich verändert sich beim Übergang vom $LiRh$ - zum WC -Typ die qualitative Reihenfolge der interatomaren Kontakte (Vertauschung von $d_{MM'}^{TPR}$ und $d_{MM}^{\parallel c}$). Hierbei wird die Alternanz hetero- und homonuklearer Kontakte im $LiRh$ -Typ zugunsten einer Kontraktion und Angleichung homonuklearer Kontakte gebrochen (Signatur: $het < hom = hom < het$; $d_{MM}^{\perp c} = d_{MM}^{\parallel c}$).
- (v) der mittlere homonukleare Abstand im $LiRh$ -Typ ist mit

$$\langle d_{MM} \rangle = \frac{6 d_{MM}^{\perp c} + 2 d_{MM}^{\parallel c}}{8} = \frac{9}{8} = 1,125 \tag{A.1.8}$$

um 0,02 kleiner als jener im WC -Typ, trotz der unter (iv) beschriebenen Optimierung homonuklearer Wechselwirkungen in demselben. Auch im Vergleich mit dem Mg -Typ ergibt sich noch ein geringfügiger Vorteil von 0,00075, insofern handelt es sich bei dem berechneten Wert für den mittleren homonuklearen Abstand um ein Minimum für die unter diesen Bedingungen gegenübergestellten Strukturtypen Mg , $LiRh$ und WC .

Eine detaillierte Analyse zeigt, daß die unter (v) getroffene Aussage noch schärfer gefasst werden kann. Dazu untersucht man die Funktion des mittleren homonuklearen Abstandes in Abhängigkeit des c/a -Verhältnisses, ohne dieses im Voraus auf einen bestimmten Wert festzulegen. Die

Herleitung erfolgt gemäß

$$\langle d_{\text{MM}} \rangle = \frac{6 d_{\text{MM}}^{\perp c} + 2 d_{\text{MM}}^{\parallel c}}{8} = \frac{6 a_i + 2 c_i}{8} = \frac{6 a_i + 2 (c/a)_i a_i}{8} = \frac{6 + 2 (c/a)_i}{8} a_i \quad (\text{A.1.9})$$

und unter Verwendung von Gl. (A.1.1) und Gl. (A.1.2). Mit Gl. (A.1.6) und der Festlegung $a_{\text{LiRh}} = 1$ ergibt sich daraus

$$\langle d_{\text{MM}} \rangle \Big|_{V=\text{const.}} = \frac{6 + 2 (c/a)_i}{8} \left(\frac{3}{2} \frac{1}{(c/a)_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A.1.10})$$

als der gesuchte funktionale Zusammenhang (bei konstant gehaltenem Volumen). Die Minimierung von Gl. (A.1.10) zeigt, daß der für $c/a = \frac{3}{2}$ erhaltene Wert das globale Minimum der Funktion darstellt und somit das Optimum der homonuklearen Wechselwirkungen bei diesem c/a -Verhältnis, d. h. für Strukturen des LiRh-Typs, erreicht wird.¹⁵⁹ Eine gleichartige Analyse der Funktion des mittleren heteronuklearen Abstandes zeigt zudem, daß deren globales Minimum bei einem größeren Abstand, $\langle d_{\text{MM}} \rangle_{\text{min}} < \langle d_{\text{MM}'} \rangle_{\text{min}}$, und bei einem kleineren c/a -Verhältnis liegt: $\langle d_{\text{MM}'} \rangle_{\text{min}} = 1,149$ für $c/a = 1,203$.

¹⁵⁹Die vorgenommene Analyse ist insoweit ungenau, als es strenggenommen nötig wäre die Beiträge aller homo- und heteronuklearen Kontakte zur Stabilität der Phase bis hin zu unendlich großen Abständen zu untersuchen – in einem ähnlichen Sinne, wie dies bei der Berechnung der Gitterenergie eines Festkörpers unter Zuhilfenahme der *Madelung*-Konstante geschieht.^[871] Unter chemischen Gesichtspunkten handelt es sich bei der angestellten Diskussion also nur um eine erste Näherung. Im Vergleich zur angenommenen Proportionalität zwischen der Länge eines interatomaren Abstandes und der Stärke der Bindung zwischen den entsprechenden Atomen, erscheint es aber vertretbar, nur die ersten drei oder vier Koordinationssphären in einer Diskussion der interatomaren Abstände zu berücksichtigen.

A.2 Ergänzungen zum Themenkomplex IrZn₃

A.2.1 Gruppe-Untergruppe-Stammbaum des IrZn₃ mit ausführlicher Koordinatenentwicklung

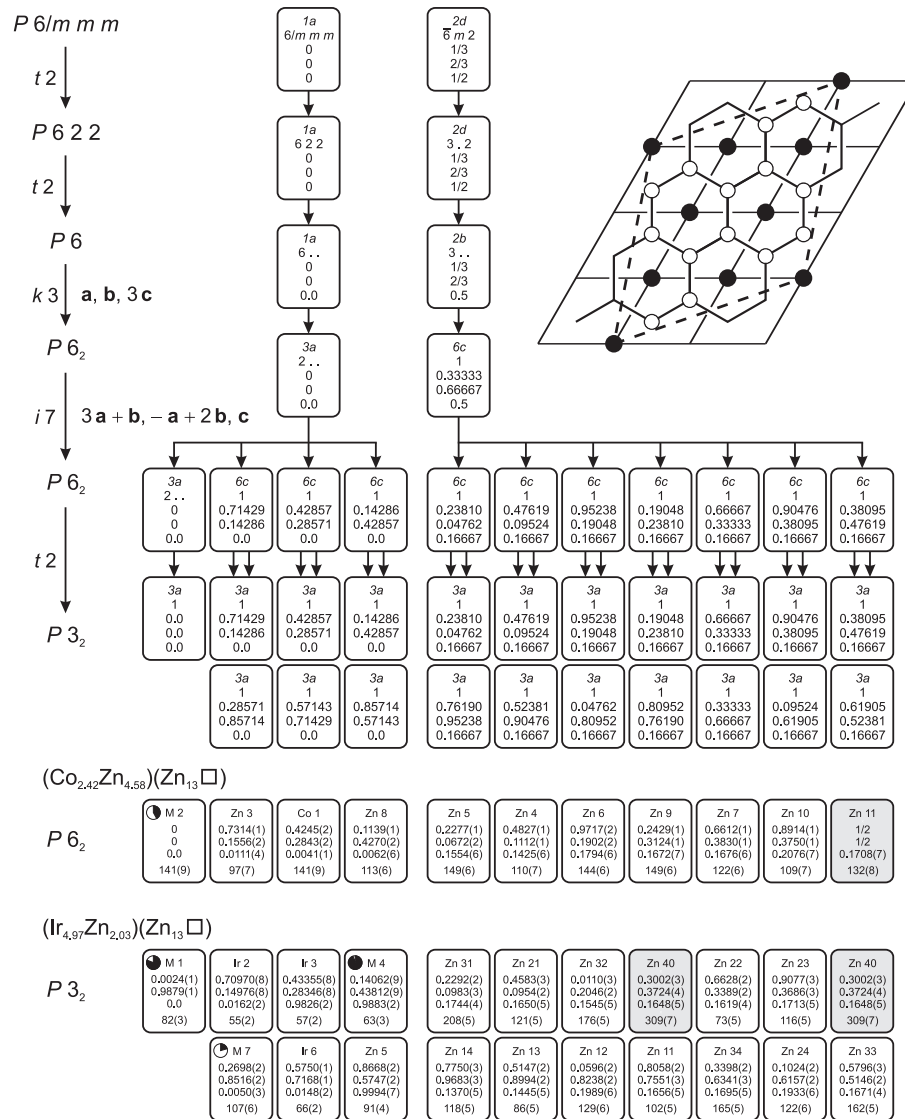


Abb. 331: Gruppe-Untergruppe Stammbaum für IrZn₃ ($P3_2$) und δ -Co₂Zn₁₅ ($P6_2$) ausgehend vom Aristotyp AlB₂ ($P6/mmm$). Der Stammbaum enthält Angaben zur Art der Symmetrieverhältnisse zusammen mit dem Ausmaß der Symmetriereduktion und eventuell dazugehörige Transformationen der Basisvektoren. Parallel ist die dem Symmetrieabbau korrespondierende Entwicklung der Atomlagen für die jeweilige asymmetrische Einheit dargestellt. Jede Atomlage ist absteigend durch ihr Wyckoff Symbol, die dazugehörige Punktlagensymmetrie und die entsprechenden idealen Atomkoordinaten gekennzeichnet. Die Angabe von Brüchen in Dezimalschreibweise berücksichtigt zusätzliche, durch den Symmetrieabbau gewonnene, strukturelle Freiheitsgrade. Die 4-fach verknüpften Positionen der Defektvarianten sind grau unterlegt. Die aus Einkristalldaten verfeinerten Koordinaten sind in sehr guter Übereinstimmung mit den abgeleiteten Idealwerten (Daten für δ -Co₂Zn₁₅ relativ zu den Literaturangaben mit $\mathbf{a}' = \mathbf{b}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{a}$, $\mathbf{c}' = -\mathbf{c} + 0,5703$ transformiert).

A.2.2 Ergänzungen zur graphentheoretischen Beschreibung der primären Netze des IrZn_3

Für konvexe Polyeder (und endliche zusammenhängende planare Graphen in der Darstellung als ebener Graph) existiert mit dem *Eulerschen Satz*

$$n_v - n_e + n_f = 2 \quad (\text{A.2.1})$$

eine Beziehung zwischen der Anzahl der Eckpunkte (Knoten) n_v , Kanten n_e und Flächen n_f (bei planaren Graphen zählt die äußere Fläche mit). Unter Anwendung des Satzes von *Kuratowski* ergibt sich, daß der Graph $G_{(13,20)}$ nichtplanar ist,¹⁶⁰ weshalb Gl. (A.2.1) nicht darauf angewendet werden kann. Andererseits lassen sich der *Heawood*-Graph H und der davon abgeleitete Graph $G_{(13,20)} = H * k$ auf der Oberfläche eines Torus einbetten,^[660,661] indem parallel verlaufende Enden der Elementarzelle miteinander verbunden werden.¹⁶¹ Zudem stellt Gl. (A.2.1) den Spezialfall einer verallgemeinerten Eulerschen Formel

$$n_v - n_e + n_f = \chi \quad (\text{A.2.2})$$

dar, worin χ die *Euler*-Charakteristik, die topologische Invariante einer geschlossenen Fläche, ist. Die *Euler*-Charakteristik einer geschlossenen, orientierbaren Fläche kann aus dem Geschlecht g dieser Fläche, der Anzahl darin befindlicher „Löcher“ oder daran angebrachter „Henkel“, nach

$$\chi = 2 - 2g \quad (\text{A.2.3})$$

berechnet werden.^[642,872] Für die Kugeloberfläche S^2 (2-Sphäre) erhält man, da $g = 0 \Rightarrow \chi = 2$, also Gl. (A.2.1). Für den Torus gilt in gleicher Weise $g = 1$ und daher $\chi = 0$ und damit

$$n_v - n_e + n_f = 0. \quad (\text{A.2.4})$$

Gl. (A.2.4) gilt allgemein für periodische Parkettierungen der euklidischen Ebene (vgl. hierzu Abb. 332).^[873,874] Für $G_{(13,20)}$ gilt $n_v = 13$, $n_e = 20$ und also $n_f = 7$, in Übereinstimmung mit der zu seiner Erzeugung verwendeten Konstruktion (Abb. 196).

Abschließend sei angemerkt, daß Gl. (A.2.2) erneut verallgemeinert werden kann, und zwar nach

$$\sum_{i=0}^d (-1)^i n_i = \chi(M), \quad (\text{A.2.5})$$

auf d -dimensionale Mannigfaltigkeiten M (S. 707, [875]). Diese besitzen, je nach Dimension, die Anzahl n_0 nulldimensionaler Punkte, n_1 eindimensionaler Kanten (Geradensegmente), n_2 zweidimensionaler Flächen (Polygone), n_3 dreidimensionaler Körper (Polyeder), n_4 vierdimensionaler Hyperkörper (Polychore), ..., allgemein n_d d -dimensionaler Objekte (Polytope). Für den Spezialfall einer analog zu Gl. (A.2.1) auf Polytope beschränkten Formel (alternierend $\chi = 2$ (d ungerade), $\chi = 0$ (d gerade)) siehe auch S. 165, [89].

¹⁶⁰z.B. indem man zeigt, daß der induzierte Untergraph, den man aus dem Graphen $G_{(13,20)}$ durch Löschung der Knoten 40 und 33 mit allen ihrer inzidenten Kanten erhält, isomorph zu einer Unterteilung des vollständigen, bipartiten Graphen $K_{3,3}$ ist.^[621]

¹⁶¹vgl. das Konstruktionsschema zylindrischer einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (auf halbem Weg); vgl. auch toroidale Topologie \cong periodische Randbedingungen in der Ebene.

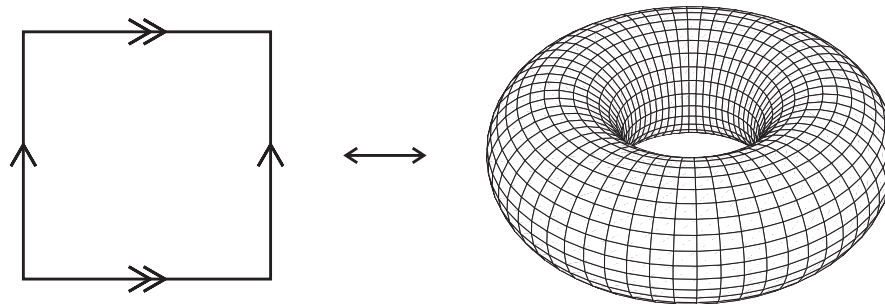


Abb. 332: Beziehung zwischen einem Torus („Doughnut“, rechts) und seinem Fundamentalpolygon (links). Den Torus erhält man durch kontinuierliche Verformung und abschließendes „Aneinanderkleben“ der parallel verlaufenden und in ihrer Orientierung übereinstimmenden Seiten des Fundamentalpolygons. Die Orientierung ist in diesem Fall durch Pfeilspitzen symbolisiert. Das Fundamentalpolygon muß hierbei nicht notwendigerweise ein Quadrat sein, sondern kann z.B. mit der hexagonalen Elementarzelle einer zweidimensional periodischen Parkettierung identifiziert werden. Daraus wird ersichtlich, weshalb der Graph $G_{(13,20)}$ zwar nicht als ebener Graph dargestellt werden kann, wohl aber als Einbettung auf der Torusoberfläche.

In ähnlicher Weise lassen sich weitere mathematische Eigenschaften des Graphen $G_{(13,20)}$ bestimmen, die allerdings nicht alle eine entsprechend nutzbringende kristallographische Interpretation zulassen, daher sei für die vielfältigen darüberhinaus gehenden Anwendungsmöglichkeiten in der diskreten Mathematik auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen, z.B. auf [621] und die darin zitierte Literatur. Eine allgemein verständliche Übersicht findet sich z.B. in [876].

Chemische Anwendungen sind z.B. in [116] beschrieben und insbesondere [117] enthält ein diesem Thema gewidmetes Kapitel. [118–120]

A.2.3 Technische Details und Ergebnisse der (3+2)-dimensionalen Rietveld-Verfeinerung des IrZn₃

Cell parameters : 4.2197 4.2197 7.9824 90.000 90.000 120.000 Volume : 123.1
 Reciprocal parameters : 0.273643 0.273643 0.125275 90.000 90.000 60.000 Volume : 0.008124
 Modulation vector q(1) : 0.286604 0.132860 1.000000
 Modulation vector q(2) : -0.132860 0.419464 2.000000

Centrosymmetric super-space group : X-3

List of centring vectors :

0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
 0.000000 0.000000 0.333333 0.666667 0.333333
 0.000000 0.000000 0.666667 0.333333 0.666667

Symmetry operators :

x1	x2	x3	x4	x5
-x2	x1-x2	x3	3x3-x5	3x3+x4-x5
-x1+x2	-x1	x3	-x4+x5	3x3-x4

Up to 32 following harmonic waves can be used to describe modulation

wave#1 : q(1)	wave#2 : q(2)	wave#3 : q(1)-q(2)	wave#4 : q(1)+q(2)
wave#5 : 2q(1)-q(2)	wave#6 : q(1)-2q(2)	wave#7 : 2q(1)	wave#8 : 2q(1)-2q(2)
wave#9 : 2q(2)	wave#10: 2q(1)+q(2)	wave#11: 3q(1)-2q(2)	wave#12: q(1)-3q(2)
wave#13: 3q(1)	wave#14: 3q(1)-3q(2)	wave#15: 3q(2)	wave#16: 3q(1)+q(2)
wave#17: 4q(1)-3q(2)	wave#18: q(1)-4q(2)	wave#19: 2q(1)+2q(2)	wave#20: 4q(1)-2q(2)
wave#21: 2q(1)-4q(2)	wave#22: 4q(1)	wave#23: 4q(1)-4q(2)	wave#24: 4q(2)
wave#25: q(1)+3q(2)	wave#26: 4q(1)-q(2)	wave#27: 3q(1)-4q(2)	wave#28: q(1)+2q(2)
wave#29: 3q(1)-q(2)	wave#30: 2q(1)-3q(2)	wave#31:	wave#32:

Equations defined by user :

q12=-q21
 q22=q11+q21

Statistics as a function of satellite index

Satellite index	(0)	+- (1)	+- (2)	+- (3)	+- (4)
number +	4	23	39	19	22
-	20	77	169	114	58
together	24	100	208	133	80
av. wdFq	13.4	12.6	9.6	12.1	12.1
numerator +	25.3	11.6	14.8	6.5	2.6
-	-42.6	-69.2	-57.6	-34.8	-14.7
together	67.9	80.8	72.5	41.3	17.2
denominator	3133.8	2651.3	1904.3	1018.1	582.6
R factor	2.17	3.05	3.80	4.05	2.96

	scale1	scale2	scale3	scale4	scale5	scale6				
10	0.016078	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000				
su	0.000231	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000				

	shift	sycos	sysin							
10	-27.97515	0.000000	0.000000							
su	0.10920	0.000000	0.000000							

	bckg1	bckg2	bckg3	bckg4	bckg5	bckg6	bckg7	bckg8	bckg9	bckg10
10	27.14120	-30.67890	39.61066	-33.55561	26.80005	-20.53944	4.636747	4.345126	2.627918	-3.414828
su	0.16258	0.28597	0.31905	0.35543	0.41085	0.46634	0.487296	0.530023	0.550147	0.593527

	bckg11	bckg12	bckg13	bckg14	bckg15	bckg16				
10	-2.968310	3.674071	-2.276126	-1.184043	0.905450	4.684915				
su	0.624821	0.656782	0.695695	0.670589	0.680719	0.705783				

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
10	4.219735	4.219735	7.982408	90.00000	90.00000	120.0000	123.0934	11.95401
su	0.000113	0.000113	0.000220	0.00000	0.00000	0.0000	0.0059	0.52981
=====								
	q11	q21	q31					
10	0.286585	0.132857	1.000000					
su	0.000090	0.000084	0.000000					
=====								
	q12	q22	q32					
10	-0.132857	0.419442	2.000000					
su	0.000084	0.000123	0.000000					
=====								
	GU	GV	GW	GP				
10	0.000000	-52.61698	18.93109	0.000000				
su	0.000000	0.000000	0.38573	0.000000				
=====								
	LX	LXe	LY	LYe				
10	4.814312	0.000000	20.79525	0.000000				
su	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000				
=====								
Irl	ai	x	y	z	Uiso			
10	0.250000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.007768			
su	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000542			
=====								
Irl	o	osin1	ocos1	osin2	ocos2	osin3	ocos3	
10	0.577430	0.000000	-0.113883	0.000000	-0.113883	0.000000	-0.113883	
su	0.003799	0.000000	0.001790	0.000000	0.001790	0.000000	0.001790	
=====								
Irl	xsin1	ysin1	zsin1	xcos1	ycos1	zcos1		
10	-0.021601	-0.018320	0.010358	0.000000	0.000000	0.000000		
su	0.000640	0.000694	0.000176	0.000000	0.000000	0.000000		
=====								
Irl	xsin2	ysin2	zsin2	xcos2	ycos2	zcos2		
10	-0.003281	-0.021601	-0.010358	0.000000	0.000000	0.000000		
su	0.000944	0.000640	0.000176	0.000000	0.000000	0.000000		
=====								
Irl	xsin3	ysin3	zsin3	xcos3	ycos3	zcos3		
10	-0.018320	0.003281	-0.010358	0.000000	0.000000	0.000000		
su	0.000694	0.000944	0.000176	0.000000	0.000000	0.000000		
=====								
Irl	xsin4	ysin4	zsin4	xcos4	ycos4	zcos4		
10	-0.003514	-0.005544	-0.002831	0.000000	0.000000	0.000000		
su	0.001294	0.001046	0.000657	0.000000	0.000000	0.000000		
=====								
Irl	xsin5	ysin5	zsin5	xcos5	ycos5	zcos5		
10	-0.005544	-0.002031	0.002831	0.000000	0.000000	0.000000		
su	0.001046	0.001664	0.000657	0.000000	0.000000	0.000000		
=====								
Irl	xsin6	ysin6	zsin6	xcos6	ycos6	zcos6		
10	-0.002031	0.003514	-0.002831	0.000000	0.000000	0.000000		
su	0.001664	0.001294	0.000657	0.000000	0.000000	0.000000		
=====								
Irl	xsin7	ysin7	zsin7	xcos7	ycos7	zcos7		
10	-0.005239	-0.006082	0.002844	0.000000	0.000000	0.000000		
su	0.001358	0.001310	0.000589	0.000000	0.000000	0.000000		
=====								
Irl	xsin8	ysin8	zsin8	xcos8	ycos8	zcos8		
10	-0.006082	-0.000843	-0.002844	0.000000	0.000000	0.000000		
su	0.001310	0.001887	0.000589	0.000000	0.000000	0.000000		
=====								
Irl	xsin9	ysin9	zsin9	xcos9	ycos9	zcos9		
10	0.000843	-0.005239	-0.002844	0.000000	0.000000	0.000000		
su	0.001887	0.001358	0.000589	0.000000	0.000000	0.000000		
=====								
Irl	xsin10	ysin10	zsin10	xcos10	ycos10	zcos10		
10	-0.000052	-0.004370	0.001694	0.000000	0.000000	0.000000		
su	0.001390	0.001474	0.000506	0.000000	0.000000	0.000000		

```

=====
Ir1      xsin11  ysin11  zsin11  xcos11  ycos11  zcos11
  10     -0.004370 -0.004319 -0.001694  0.000000  0.000000  0.000000
  su      0.001474  0.002026  0.000506  0.000000  0.000000  0.000000
=====
Ir1      xsin12  ysin12  zsin12  xcos12  ycos12  zcos12  phason
  10     -0.004319  0.000052  0.001694  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
  su      0.002026  0.001390  0.000506  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
=====
Zn1      ai      x      y      z      Uiso
  10     0.500000  0.333333  0.666667  0.179266 -0.015032
  su      0.000000  0.000000  0.000000  0.000572  0.001641
=====
Zn1      o      osin1  ocos1  osin2  ocos2  osin3  ocos3
  10     0.657610  0.061821 -0.052594  0.072219  0.037046 -0.061821 -0.052594
  su      0.000000  0.003080  0.003557  0.003107  0.003533  0.003080  0.003557
=====
Zn1      xsin1  ysin1  zsin1  xcos1  ycos1  zcos1
  10     -0.061415 -0.027972 -0.007196 -0.048712 -0.050601  0.013368
  su      0.001109  0.000875  0.000836  0.000904  0.001497  0.000517
=====
Zn1      xsin2  ysin2  zsin2  xcos2  ycos2  zcos2
  10     0.032988  0.048634 -0.010065 -0.005816 -0.061477 -0.011366
  su      0.001432  0.001099  0.000823  0.001733  0.000916  0.000539
=====
Zn1      xsin3  ysin3  zsin3  xcos3  ycos3  zcos3
  10     -0.027972  0.033443  0.007196  0.050601  0.001889  0.013368
  su      0.000875  0.001412  0.000836  0.001497  0.001749  0.000517
=====
Zn1      xsin4  ysin4  zsin4  xcos4  ycos4  zcos4
  10     0.017655  0.018982 -0.004056 -0.002723  0.021602 -0.010756
  su      0.002109  0.001802  0.000967  0.002149  0.001482  0.001086
=====
Zn1      xsin5  ysin5  zsin5  xcos5  ycos5  zcos5
  10     -0.013534  0.004276 -0.001486  0.025374  0.023983  0.011399
  su      0.001786  0.002765  0.000974  0.001501  0.002619  0.001080
=====
Zn1      xsin6  ysin6  zsin6  xcos6  ycos6  zcos6
  10     -0.009652 -0.017018  0.001162  0.022367 -0.005430 -0.011437
  su      0.002742  0.002117  0.000992  0.002644  0.002141  0.001063
=====
Zn1      xsin7  ysin7  zsin7  xcos7  ycos7  zcos7
  10     -0.001058  0.002765 -0.013355 -0.013204 -0.004687 -0.004652
  su      0.002312  0.002587  0.000879  0.001954  0.002185  0.000848
=====
Zn1      xsin8  ysin8  zsin8  xcos8  ycos8  zcos8
  10     0.002765  0.003822  0.013355  0.004687 -0.008517 -0.004652
  su      0.002587  0.003470  0.000879  0.002185  0.002931  0.000848
=====
Zn1      xsin9  ysin9  zsin9  xcos9  ycos9  zcos9
  10     0.000374  0.004937  0.009883  0.009328  0.012291 -0.010116
  su      0.003370  0.002245  0.000873  0.003046  0.002030  0.000855
=====
Zn1      xsin10  ysin10  zsin10  xcos10  ycos10  zcos10
  10     0.015516 -0.005802  0.013070 -0.004404 -0.007318 -0.011124
  su      0.002689  0.002835  0.000847  0.002616  0.002228  0.000824
=====
Zn1      xsin11  ysin11  zsin11  xcos11  ycos11  zcos11
  10     0.003973  0.020085  0.015269 -0.008451 -0.007716  0.007837
  su      0.002806  0.003884  0.000846  0.002264  0.003463  0.000825
=====
Zn1      xsin12  ysin12  zsin12  xcos12  ycos12  zcos12  phason
  10     0.014542  0.014751 -0.017161  0.015859  0.006522  0.000211  0.000000
  su      0.003723  0.002660  0.000837  0.003636  0.002646  0.000833  0.000000
=====

```

A.2.4 Formeln zur Berechnung der Koordinaten eines idealen Defektmodells des IrZn_3

In einem *Gedankenexperiment* entsteht die ausdifferenzierte Kristallstruktur des IrZn_3 durch eine, im einfachsten Fall periodische, *Störung* einer hochsymmetrischen, *idealen* Struktur. In dieser sind die Atome wie in der Struktur des AlB_2 angeordnet. Die Störung wirkt sich auf die Atome der idealen Struktur dergestalt aus, daß deren, von der thermischen Schwingung bestimmten Schwerpunkte *ortsabhängig* unterschiedlich stark aus ihren Ideallagen ausgelenkt werden. Aus der Differenz der Atompositionen berechnete Verschiebungsvektoren $\mathbf{v}_i^{\text{i} \rightarrow \text{r}}$ sind Teil eines *Vektorfeldes*, als das die Störung beschrieben werden kann. Um die Möglichkeit und Bedeutung anderer als der beobachteten Defektanordnungen ausloten zu können, ist es notwendig, ein möglichst einfaches und dabei möglichst genau mit den experimentellen Resultaten übereinstimmendes Defektmodell zu entwickeln. Die dazu notwendigen Schritte lassen sich als Algorithmus notieren (jeweils als Funktion der topologischen Distanz zur Defektstelle; die hochgestellten Indizes n, nn, nnn bezeichnen die nächst-, übernächst- und überübernächst benachbarte Position):

- (i) Modularithmetische Berechnung der idealen Ortskoordinaten:

$$\mathbf{x}_i^{\text{i}}$$

- (ii) Bestimmung der idealen Defektposition:

$$\mathbf{x}_{ij}^{\text{i}} = \frac{1}{2} (\mathbf{x}_i^{\text{i}} + \mathbf{x}_j^{\text{i}})$$

- (iii) Bestimmung der Verschiebungsvektoren:

$$\mathbf{v}_i^{\text{i},\text{n}} = \mathbf{x}_{ij}^{\text{i}} - \mathbf{x}_i^{\text{i},\text{n}} \quad \vee \quad \mathbf{v}_i^{\text{i},\text{nn}} = \frac{3}{14} (\mathbf{x}_i^{\text{i},\text{n}} - \mathbf{x}_i^{\text{i},\text{nn}}) \quad \vee \quad \mathbf{v}_i^{\text{i},\text{nnn}} = \mathbf{0}$$

- (iv) Berechnung der Ortskoordinaten des Defektmodells:

$$\mathbf{x}_i^{\text{r}} = \mathbf{x}_i^{\text{i}} + \mathbf{v}_i^{\text{i}}$$

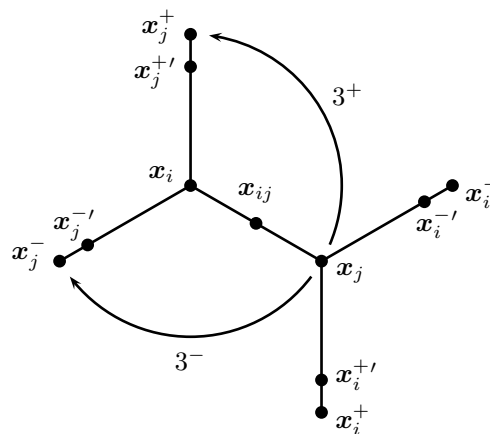


Abb. 333: Kennzeichnung der Lagen um die Defektstelle.

$$\mathbf{x}_i = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \end{pmatrix} \quad \mathbf{x}_j = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} x_j \\ y_j \end{pmatrix} \quad \mathbf{x}_{ij} = \frac{\mathbf{x}_i + \mathbf{x}_j}{2} = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} \frac{x_i+x_j}{2} \\ \frac{y_i+y_j}{2} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{T}^2 = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{T}^3 = \mathbf{I}$$

$$\mathbf{x}_j^+ = \mathbf{T}(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i) + \mathbf{x}_i = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} x_i + y_i - y_j \\ -x_i + x_j + 2y_i - y_j \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_j^- = \mathbf{T}^2(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i) + \mathbf{x}_i = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} 2x_i - x_j - y_i + y_j \\ x_i - x_j + y_i \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_i^+ = \mathbf{T}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \mathbf{x}_j = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} x_j - y_i + y_j \\ x_i - x_j - y_i + 2y_j \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_i^- = \mathbf{T}^2(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \mathbf{x}_j = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} -x_i + 2x_j + y_i - y_j \\ -x_i + x_j + y_j \end{pmatrix}$$

$$\alpha = \frac{3}{14}$$

$$\mathbf{x}_j^{+'} = \mathbf{x}_j^+ + \alpha(-\mathbf{x}_j^+ + \mathbf{x}_i) = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} x_i + y_i - y_j + \alpha(y_j - y_i) \\ -x_i + x_j + 2y_i - y_j + \alpha(x_i - x_j - y_i + y_j) \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_j^{-'} = \mathbf{x}_j^- + \alpha(-\mathbf{x}_j^- + \mathbf{x}_i) = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} 2x_i - x_j - y_i + \alpha(-x_i + x_j + y_i - y_j) + y_j \\ x_i - x_j + \alpha(x_j - x_i) + y_i \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_i^{+'} = \mathbf{x}_i^+ + \alpha(-\mathbf{x}_i^+ + \mathbf{x}_j) = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} x_j - y_i + \alpha(y_i - y_j) + y_j \\ x_i - x_j - y_i + \alpha(-x_i + x_j + y_i - y_j) + 2y_j \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_i^{-'} = \mathbf{x}_i^- + \alpha(-\mathbf{x}_i^- + \mathbf{x}_j) = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} -x_i + 2x_j + y_i - y_j + \alpha(x_i - x_j - y_i + y_j) \\ -x_i + \alpha(x_i - x_j) + x_j + y_j \end{pmatrix}$$

A.2.5 Zahlentheoretische Modellierung inkommensurabel modulierter Domänenstrukturen

Im folgenden soll ein zahlentheoretischer Zugang zur Beschreibung der bei inkommensurabel modulierten Domänenstrukturen auftretenden Phänomene aufgezeigt werden, indem Modelle der Domänenstruktur als Ausdruck einer zahlentheoretisch klassifizierbaren Folge von Approximantenstrukturen entwickelt werden.

Um den Kern dieses Ansatzes herauszustellen, scheint es zuerst notwendig einen kurzen Abriss der zahlentheoretischen Grundlagen zu geben, auf die dieser Ansatz zurückgeht. Ausgangspunkt ist die Feststellung, daß sich die Gitter-Untergitter Beziehungen, die in der Beschreibung der inkommensurabel modulierten Domänenstruktur auftreten, in der Sprache der Zahlentheorie formulieren lassen, und zwar in der Menge der komplexen Zahlen. Verknüpft man nämlich die geometrische Darstellung des Dreiecksgitters, d.h. des hexagonalen Gitters A_2 mit dem, auf *Wessel*, *Argand* und *Gauß* zurückgehenden, Begriff der komplexen Zahlenebene, erhält man eine spezielle Menge komplexer Zahlen z , die sogenannten *Eisenstein-Zahlen*

$$\mathbb{Z}[\omega] = \left\{ z = q + r\omega : q, r \in \mathbb{Z}, \omega = -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}i = e^{2\pi i/3} \right\}, \quad (\text{A.2.6})$$

der Form $z = q + r\omega$. Darin sind q und r ganze Zahlen und i ist die imaginäre Einheit, für die definitionsgemäß $i^2 = -1$ gilt. Die daraus abgeleitete komplexe Zahl und Einheit der *Eisenstein-Zahlen* ω ist eine der kubischen Einheitswurzeln, d.h. eine der komplexen Zahlen, die zur dritten Potenz erhoben, gleich Eins sind:

$$z^3 = 1. \quad (\text{A.2.7})$$

Die Formulierung mithilfe der Exponentialfunktion ergibt sich aus der Identität von *Euler*:

$$e^{i\pi} + 1 = 0. \quad (\text{A.2.8})$$

Die *Eisenstein-Zahlen* sind Lösungen des Polynoms

$$z^2 - (2q - r)z + (q^2 - qr + r^2), \quad (\text{A.2.9})$$

welches seinerseits das charakteristische Polynom

$$\chi_z(\mathbf{Q}) = z^2 - \text{Sp } \mathbf{Q} z + \text{Det } \mathbf{Q} \quad (\text{A.2.10})$$

einer 2×2 -Matrix darstellt, nämlich der in Gl. (19.4.6) definierten allgemeinen Generatormatrix \mathbf{Q} eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters. Außerdem erfüllt die komplexe Einheit ω die Beziehung

$$\omega^2 + \omega + 1 = 0, \quad (\text{A.2.11})$$

mit

$$\omega^2 = -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i = \bar{\omega} \quad (\text{A.2.12})$$

als konjugiert komplexer Einheit. Es sind also

$$\pm 1, \pm \omega, \pm \omega^2 \quad (\text{A.2.13})$$

die sechs kubischen Einheitswurzeln (= Basisvektoren des hexagonalen Gitters) in der komplexen Ebene, d.h. die sechs *Eisenstein*-Zahlen (= Punkte des hexagonalen Gitters) deren Norm (= quadrierter Gittervektorbetrag)

$$N(q + r \omega) = q^2 - qr + r^2 \quad (\text{A.2.14})$$

gleich Eins ist.

Diese Erläuterungen vorausgeschickt lassen sich isomorphe Untergitter eines hexagonalen Basisgitters alternativ durch eine *Eisenstein*-Zahl klassifizieren, wobei die Beschreibung, entsprechend dem in Abb. 180 dargestellten Fall, bis auf symmetrieäquivalente *Eisenstein*-Zahlen, d. h. solche von gleicher Norm, eindeutig ist.

Der Vorteil zur Beschreibung von inkommensurabel modulierten Domänenstrukturen liegt nun nach *Niizeki* et al. in der Möglichkeit, beliebig komplizierte hierarchische Ausordnungsvarianten über einen algebraischen Formalismus zu beschreiben und zu klassifizieren.^[779,780] Die Klassifikation ist hierbei bezüglich der Notation und im Hinblick auf algebraische Manipulationen so abstrakt wie effizient. Die Kernaussage lässt sich allerdings in wenigen Worten zusammenfassen:

Die Beschreibung inkommensurabel modulierter Domänenstrukturen folgt demnach dem bei einer anderen Art aperiodischer Kristalle, den Quasikristallen, geläufigen Prinzip der Annäherung der aperiodischen Struktur durch eine Folge rationaler, d. h. kristalliner, Approximanten, die mit zunehmender Größe der zu ihrer Beschreibung verwendeten Elementarzelle den Grenzfall der quasiperiodischen Struktur (mit einer „unendlich großen“ Elementarzelle) beliebig gut annähern.

Für eine ausführliche Diskussion sei auf die Originalliteratur [779, 780] verwiesen, in der die Autoren den zahlentheoretischen Formalismus und seine Bedeutung für das zugrundeliegende Problem durch graphische Darstellung einzelner Fallbeispiele veranschaulichen. Eine Anwendung der *Eisenstein*-Zahlen auf zweidimensionale dodekagonale Quasigitter gibt [877].

Auf Basis der *Eisenstein*-Zahlen ist eine kompakte Koordinatenbeschreibung des formalen Defektbildungsmechanismus möglich. Die Position jeder Zn-Atomlage in einem defektfreien primären Netz wird durch eine komplexe *Eisenstein*-Zahl

$$z = q + r \omega = \left(q - \frac{r}{2}\right) + \left(\sqrt{3} \frac{r}{2}\right) i = x + y i \quad (\text{A.2.15})$$

beschrieben.¹⁶² Diese besitzt die Exponentialdarstellung $z = r e^{i\phi}$, in der r den Betrag der komplexen Zahl darstellt ($r = |z| = \sqrt{z\bar{z}} = \sqrt{x^2 + y^2}$) und ϕ das Argument der komplexen

¹⁶²Es gilt:

$$\text{abs}(z) = |z| = \sqrt{x^2 + y^2} = \sqrt{q^2 - qr + r^2} = \sqrt{\text{Det } \mathbf{Q}} \quad (\text{A.2.16})$$

$$\text{arg}(z) = \phi = \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{r\sqrt{3}}{2q - r}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{r\sqrt{3}}{\text{Sp } \mathbf{Q}}\right) \quad (\text{A.2.17})$$

Zahl ($\phi = \arg(z) = \tan^{-1} \left| \frac{y}{x} \right|$). Anschaulich entsprechen den komplexen Zahlen Vektoren in der komplexen Zahlenebene. Die Multiplikation oder Division einer komplexen Zahl z_1 mit einer anderen komplexen Zahl z_2 entspricht aufgrund des Zusammenhangs

$$z' = z_1 z_2 = r_1 e^{i\phi_1} \cdot r_2 e^{i\phi_2} = (r_1 \cdot r_2) e^{i(\phi_1 + \phi_2)} = r' e^{i\phi'} \quad (\text{A.2.18})$$

$$z' = \frac{z_1}{z_2} = \frac{r_1 e^{i\phi_1}}{r_2 e^{i\phi_2}} = \left(\frac{r_1}{r_2} \right) e^{i(\phi_1 - \phi_2)} = r' e^{i\phi'} \quad (\text{A.2.19})$$

einer Drehstreckung. Dadurch ist es möglich die formale Defektbildung in eleganter Weise als Skalarprodukt zu notieren.

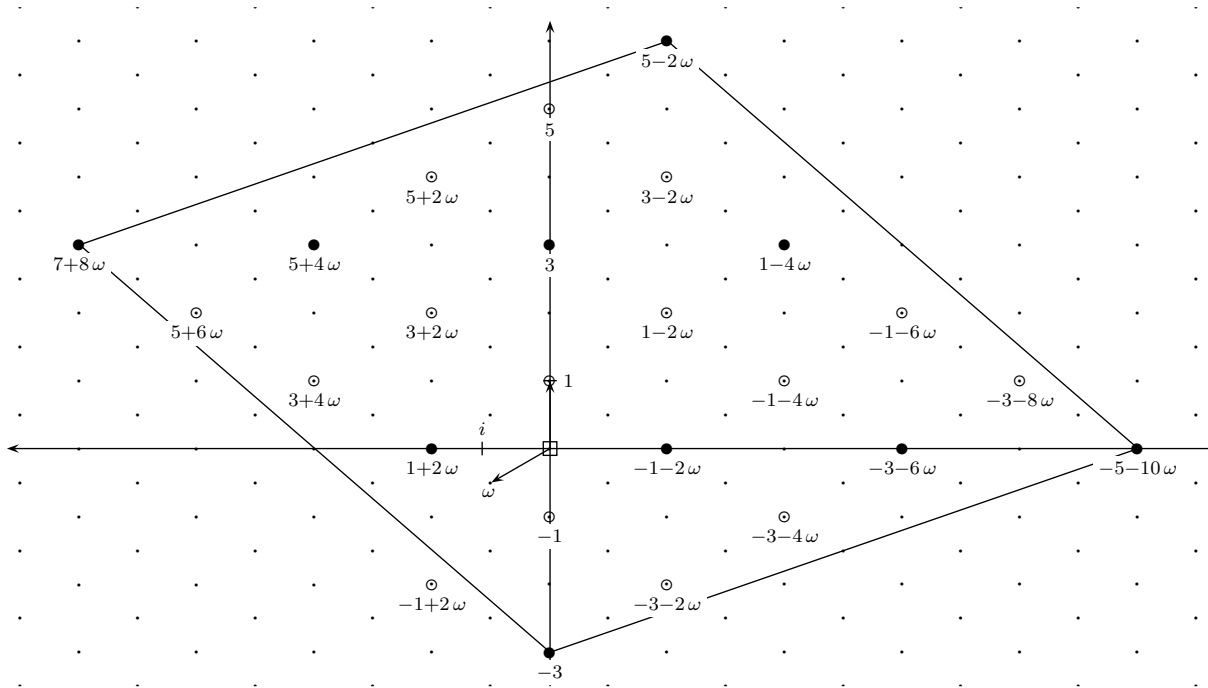


Abb. 334: Identifizierung der (xy) -Koordinatenpaare des IrZn_3 mit den komplexen *Eisenstein*-Zahlen der Form $z = x + y\omega$ mit $\omega = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{3}i)$ und i der imaginären Einheit, $i^2 = -1$. Der Ursprung des Koordinatensystems entspricht der Position der formalen Defektstelle (\square) zwischen den Atomlagen „e“ und „i“. Die Lagen des primären Netzes sind durch \circ gekennzeichnet, jene des sekundären Netzes durch \bullet und das zugrundeliegende hexagonale Gitter durch Punkte. Aufgrund der Defektbildung stattfindende Veränderungen der Atompositionen in der **ab**-Ebene sind auf diese Weise als Multiplikation komplexer Zahlen darstellbar, als Alternative zur Beschreibung mittels Verschiebungsvektoren.

Zur Modellierung der Defektbildung definiert man zunächst zwei gleichmächtige Mengen: eine erste,

$$\mathbf{s} = \{s_n \in \mathbb{C} \mid s_n = |s_n| e^{i \arg(s_n)}\}, \quad (\text{A.2.20})$$

zur Beschreibung der defektfreien Ausgangsstruktur und eine zweite,

$$\mathbf{d} = \{d_n \in \mathbb{C} \mid d_n = |d_n| e^{i \arg(d_n)}\}, \quad (\text{A.2.21})$$

in der die entsprechenden Informationen zur Lageveränderung der Atompositionen codiert sind. Das Skalarprodukt

$$\langle \mathbf{d} \mid \mathbf{s} \rangle = \mathbf{d}^T \mathbf{s} = \sum_{n=1}^n d_n s_n \quad (\text{A.2.22})$$

Tab. 181: Modellierung der idealen Defektstruktur des IrZn₃ durch Multiplikation komplexer *Eisenstein*-Zahlen mit komplexen Zahlen, welche das Verzerrungsfeld kodieren.

$m(s)$	s	$ s /1$	$\arg(s)/\text{rad}$
2×	1, -1	$\sqrt{1}$	0, π
4×	$3 + 2\omega, -1 + 2\omega, -3 - 4\omega, -1 - 4\omega$	$\sqrt{7}$	$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \rightarrow \phi, \pi - \phi, -\pi + \phi, -\phi$
3×	$3 + 4\omega, -3 - 4\omega, -1 - 4\omega$	$\sqrt{13}$	$\phi = \tan^{-1}(2\sqrt{3}) \rightarrow \phi, -\pi + \phi, -\phi$
2×	$5 + 2\omega, 3 + 2\omega$	$\sqrt{19}$	$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right) \rightarrow \phi, -\phi$
1×	5	$\sqrt{25}$	0
2×	$5 + 6\omega, -1 - 6\omega$	$\sqrt{31}$	$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{3\sqrt{3}}{2}\right) \rightarrow \phi, -\phi$
1×	$-3 - 8\omega$	$\sqrt{49}$	$\phi = \tan^{-1}(4\sqrt{3}) \rightarrow -\phi$

beschreibt dann in kompakter Form den geometrischen Ablauf der Defektbildung in der **ab**-Ebene. Betrag und Phasenwinkel der komplexen Zahlen d_n sind im einzelnen durch die Werte

s	$ d /1$	$\arg(d)/\text{rad}$
1, -1	$-\tau + 1$	0
$\pm 3 \pm 2\omega, \pm 1 \mp 2\omega$	$-\left(1 - \sqrt{\frac{247}{343}}\right) \tau + 1$	$\pm \frac{3}{14} \tau \phi$
alle anderen	1	0

(A.2.23)

bestimmt, wobei die Zuordnung zu denjenigen komplexen Zahlen s_n erfolgt, mit denen die Multiplikation erfolgt. Der zusätzliche Parameter τ erlaubt eine Modellierung aller Zwischenschritte, wobei $\tau = 0$ den defektfreien Zustand des primären Netzes beschreibt und $\tau = 1$ den idealisierten Endzustand nach erfolgter Defektbildung.

LITERATUR

- [1] M. W. Shelley, *Frankenstein oder Der neue Prometheus*. Carl Hanser Verlag, München – Wien, 5. Aufl. **1994**, aus dem Englischen von Friedrich Polakovics.
- [2] J. Schroers, C. Veazey und W. L. Johnson, Amorphous metallic foam. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*(3), 370–372.
- [3] A. H. Brothers und D. C. Dunand, Syntactic bulk metallic glass foam. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*(7), 1108–1110.
- [4] C. Veazey, M. D. Demetriou, J. Schroers, J. C. Hanan, L. A. Dunning, W. F. Kaukler und W. L. Johnson, Foaming of Amorphous Metals Approaches the Limit of Microgravity Foaming. *J. Adv. Mater.* **2008**, *40*(1), 7–11.
- [5] S. Samson, Crystal Structure of NaCd₂. *Nature* **1962**, *195*, 259–262.
- [6] G. Kreiner und M. Schäpers, A new description of Samson's Cd₃Cu₄ and a model of icosahedral i-CdCu. *J. Alloys Comp.* **1997**, *259*, 83–114.
- [7] T. Weber, J. Dshemuchadse, M. Kobas, M. Conrad, B. Harbrecht und W. Steurer, Large, larger, largest – a family of cluster-based tantalum copper aluminides with giant unit cells. I. Structure solution and refinement. *Acta Cryst. B* **2009**, *65*, 308–317.
- [8] M. Conrad, B. Harbrecht, T. Weber, D. Y. Jung und W. Steurer, Large, larger, largest – a family of cluster-based tantalum copper aluminides with giant unit cells. II. The cluster structure. *Acta Cryst. B* **2009**, *65*, 318–325.
- [9] L. Arnberg und S. Westman, Note on the Structure of the Gamma Brass Like Phase Ir₄Zn₂₂. *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 513–517.
- [10] A. J. Morton, The γ -Phase Regions of the Copper-Zinc, Nickel-Zinc and Palladium-Zinc Binary Systems. *Acta Metallurgica* **1979**, *27*(5), 863–867.
- [11] A. J. Morton, Long-Period Superlattice Formation in Cu-Rich γ -Brasses. *Phys. Stat. Sol. A* **1974**, *23*, 275–289.
- [12] A. J. Morton, Inversion Domains in γ -Brass Type Phases. Stabilisation Mechanism – The Role of Electron Concentration. *Phys. Stat. Sol. A* **1977**, *44*, 205–214.
- [13] A. J. Morton, Superstructures involving inversion domains: large scale incommensurate structures. In: AIP Conference Proceedings Number 53 (Modulated Structures–1979; J. M. Cowley, J. B. Cohen, M. B. Salomon, B. J. Wuensch, Hrsg.). American Institute of Physics, New York, 1979. 241–243.
- [14] A. J. Morton, Inversion Anti-Phase Domains in Cu-Rich γ -Brasses. I. The Domain Structures. *Phys. Stat. Sol. A* **1975**, *31*, 661–674.
- [15] A. J. Morton, Inversion Anti-Phase Domains in Cu-Rich γ -Brasses. II. Defects in the Domain Structure. *Phys. Stat. Sol. A* **1976**, *33*, 395–403.
- [16] A. J. Morton, Superstructures Involving Inversion Anti-Phase Domains. In: Physics of Materials – A Festschrift for Dr Walter Boas on the occasion of his 75th Birthday (D. W. Borland, L. M. Clarebrough, A. J. W. Moore, Hrsg.). Department of Mining and Metallurgy, University of Melbourne, 1979. 179–188.
- [17] J. H. Westbrook und R. L. Fleischer (Hrsg.), *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*. John Wiley & Sons, Chichester – New York **1995**, 2 Bände: I Principles, II Practice.
- [18] R. de Gelder und A. Janner, Remarkable features in lattice-parameter ratios of crystals. I. Orthorhombic, tetragonal and hexagonal crystals. *Acta Cryst.* **2005**, *B61*, 287–295.
- [19] R. de Gelder und A. Janner, Remarkable features in lattice-parameter ratios of crystals. II. Monoclinic and triclinic crystals. *Acta Cryst.* **2005**, *B61*, 296–303.

- [20] E. Riedel, *Anorganische Chemie*. de Gruyter, Berlin – New York, 6. Aufl. **2004**.
- [21] F. C. Frank und J. S. Kasper, Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. I. Definitions and Basic Principles. *Acta Cryst.* **1958**, *11*, 184–190.
- [22] F. C. Frank und J. S. Kasper, Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. II. Analysis and Classification of Representative Structures. *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 483–499.
- [23] C. G. Wilson, D. K. Thomas und F. J. Spooner, The crystal structure of Zr_4Al_3 . *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 56–57.
- [24] Y. P. Yarmolyuk und P. I. Kripyakevich, Weighted mean coordination numbers and genesis of structures with the closest packing of atoms of different dimensions and normal coordination polyhedrons. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1974**, *19*(3), 334–337, Übersetzt aus: *Kristallografiya* **1974**, *19*(3), 539–545.
- [25] D. P. Shoemaker und C. B. Shoemaker, Concerning the Relative Numbers of Atomic Coordination Types in Tetrahedrally Close Packed Metal Structures. *Acta Cryst. B* **1986**, *42*, 3–11.
- [26] W. B. Pearson, Phases with Nowotny chimney-ladder structures considered as „electron“ phases. *Acta Cryst. B* **1970**, *26*, 1044–1046.
- [27] H. Boller, Das Helixmodell der „Chimney-Ladder“-Strukturen. *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 934–943.
- [28] J. N. Grin, Ein Aufbaumodell für „Chimney-Ladder“-Strukturen. *Monatsh. Chem.* **1986**, *117*, 921–932.
- [29] G. Lu, S. Lee, J. Lin, L. You, J. Sun und J. T. Schmidt, $RuGa_vSn_w$ Nowotny Chimney Ladder Phases and the 14-Electron Rule. *J. Solid State Chem.* **2002**, *164*, 210–219.
- [30] D. C. Fredrickson, S. Lee, R. Hoffmann und J. Lin, The Nowotny Chimney Ladder Phases: Following the c_{pseudo} Clue toward an Explanation of the 14 Electron Rule. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6151–6158.
- [31] D. C. Fredrickson, S. Lee und R. Hoffmann, The Nowotny Chimney Ladder Phases: Whence the 14 Electron Rule? *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6159–6167.
- [32] X.-J. Wu, E. Takayama-Muromachi, S. Suehara und S. Horiuchi, Diffraction Streaks from the Chimney Ladder Structure in an $(Sr_{1.5}Ca_{1.5})Cu_{5+\delta}O_y$ Crystal. *Acta Cryst. A* **1991**, *47*, 727–735.
- [33] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*. Teubner, Wiesbaden, 5. überarb. und erw. Aufl. **2006**.
- [34] E. F. Bertaut, Commensurate – Incommensurate. *Cryst. Rev.* **1990**, *2*, 107–132.
- [35] V. Petricek, K. Maly, P. Coppens, X. Bu, I. Cisarova und A. Frost-Jensen, The Description and Analysis of Composite Crystals. *Acta Cryst. A* **1991**, *47*, 210–216.
- [36] P. Coppens, Crystallography in Four and Five Dimensions as Applied to Multi-Sublattice (Composite) Structures. *Acta Cryst. B* **1995**, *51*, 402–410.
- [37] F. E. Rohrer, H. Lind, L. Eriksson, A.-K. Larsson und S. Lidin, On the question of commensurability – The Nowotny chimney-ladder structures revisited. *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*(11), 650–660.
- [38] J. Sun, S. Lee und J. Lin, Four-Dimensional Space Groups for Pedestrians: Composite Structures. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1204–1229.
- [39] R. de Ridder, G. van Tendeloo und S. Amelinckx, Electron Microscopic Study of the Chimney Ladder Structures $MnSi_{2-x}$ and $MoGe_{2-x}$. *Phys. Stat. Sol. A* **1976**, *33*, 383–393.
- [40] M. Boström und S. Lidin, The incommensurately modulated structure of ζ - $Zn_{3-x}Sb_2$. *J. Alloys Comp.* **2004**, *376*, 49–57.
- [41] S. Thimmaiah, *Synthesis, Characterization, and Phase Relations of Zinc-Rich Phases in the Binary Systems Platinum-Zinc and Nickel-Zinc*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg **2005**.
- [42] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley-Interscience, New York – London – Sydney – Toronto **1972**.

- [43] P. Villars, 11. Factors Governing Crystal Structures, In: *Intermetallic Compounds: Principles and Practice* (J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, Hrsg.). John Wiley & Sons, Chichester – New York **1995**, 227–275.
- [44] Y. Chen, S. Iwata, J. Liu, P. Villars und J. Rodgers, Structural stability of atomic environment types in AB intermetallic compounds. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **1996**, 4, 335–348.
- [45] D. G. Pettifor, The structures of binary compounds: I. Phenomenological structure maps. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, 19, 285–313.
- [46] P. M. Clark, S. Lee und D. C. Fredrickson, Transition metal AB_3 intermetallics: Structure maps based on quantum mechanical stability. *J. Sol. State Chem.* **2005**, 178, 1269–1283.
- [47] D. G. Pettifor, Structure Maps Revisited. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, V13–V16.
- [48] D. G. Pettifor, 18. Structure Mapping, In: *Intermetallic Compounds: Principles and Practice* (J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, Hrsg.). John Wiley & Sons, Chichester – New York **1995**, 419–438.
- [49] P. Villars, J. C. Phillips und H. S. Chen, Icosahedral Quasicrystals and Quantum Structural Diagrams. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57(24), 3085–3088.
- [50] V. A. Koptsik, Symmetry principle in physics. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**, 16, 23–34.
- [51] J. Maddox, Crystals from first principles. *Nature* **1988**, 335, 201.
- [52] A. J. Bradley, Electron-Atom Ratios in Alloy Phases as a Monotonic Sequence. *Nature* **1949**, 163, 683–684.
- [53] H. Sato und R. S. Toth, Fermi surface of alloys. *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8(6), 239–241.
- [54] A. P. Tsai, A test of Hume-Rothery rules for stable quasicrystals. *J. Non.-Cryst. Solids* **2004**, 334 & 335, 317–322.
- [55] W. Hume-Rothery, J. O. Betterton und J. Reynolds, The factors affecting the formation of 21/13 electron compounds in alloys of copper and of silver. *J. Inst. Met.* **1951-52**, 80, 609–616.
- [56] H. Jones, The Theory of Alloys in the γ -Phase. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1934**, 144, 225–234.
- [57] H. Jones, Applications of the Bloch Theory to the Study of Alloys and of the Properties of Bismuth. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1934**, 147, 396–417.
- [58] H. Jones, The phase boundaries in binary alloys, part 1: The equilibrium between liquid and solid phases. *Proc. Phys. Soc.* **1937**, 49, 243–249.
- [59] H. Jones, The phase boundaries in binary alloys, part 2: The theory of the α , β phase boundaries. *Proc. Phys. Soc.* **1937**, 49, 250–257.
- [60] V. F. Degtyareva, O. Degtyareva, M. K. Sakharov, N. I. Novokhatskaya, P. Dera, H. K. Mao und R. J. Hemley, Stability of Hume-Rothery phases in Cu–Zn alloys at pressures up to 50 GPa. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17, 7955–7962.
- [61] L. Pauling und F. J. Ewing, The Ratio of Valence Electrons to Atoms in Metals and Intermetallic Compounds. *Rev. Mod. Phys.* **1948**, 20(1), 112–122.
- [62] H. Iwasaki und M. Okada, The γ -Brass Structure at High Pressure. *Acta Cryst. B* **1980**, 36, 1762–1765.
- [63] A. Menth, Elektronische Eigenschaften von γ -Messing. *Phys. kondens. Materie* **1967**, 6, 145–170.
- [64] G. P. Tiwari und R. V. Ramanujan, The relation between the electron to atom ratio and some properties of metallic systems. *J. Mat. Sci.* **2001**, 36, 271–283.
- [65] T. B. Massalski und U. Mizutani, Electronic structure of Hume-Rothery phases. *Prog. Mat. Sci.* **1978**, 22, 151–262.
- [66] L. M. Hoistad und S. Lee, The Hume-Rothery Electron Concentration Rules and Second Moment Scaling. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8216–8220.
- [67] S. Lee und L. Hoistad, Second moment scaling, metallic and covalent structure rationalization and electron counting rules. *J. Alloys Comp.* **1995**, 229, 66–79.

- [68] W. Kleber, H.-J. Bautsch und J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik, Berlin, 18., stark bearb. Aufl. **1998**.
- [69] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie – Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Springer, Berlin – Heidelberg – New York, 6., überarb. und erw. Aufl. **2002**.
- [70] D. Gratias, L. Bresson und M. Quiquandon, Spatial Order and Diffraction in Quasicrystals and Beyond. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2005**, *35*, 75–98.
- [71] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias und J. W. Cahn, Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 1951–1953.
- [72] I. U. of Crystallography, Report of the executive committee for 1991. *Acta Cryst. A* **1992**, *48*, 922–946.
- [73] L. Pauling, Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals. *Nature* **1985**, *317*, 512–514.
- [74] W. Hornfeck, *Zur Kristallisation und Morphologie des dodekagonal quasikristallinen Tantalteellurids $dd-Ta_{3+2\sqrt{3}}Te_4$ und seiner kristallinen Approximanten*. Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg **2002**.
- [75] T. Janssen, G. Chapuis und M. de Boissieu, *Aperiodic Crystals - From Modulated Phases to Quasicrystals (IUCr Monographs on Crystallography No. 20)*. Oxford University Press, Oxford – New York **2007**.
- [76] S. van Smaalen, *Incommensurate Crystallography (IUCr Monographs on Crystallography No. 21)*. Oxford University Press, Oxford – New York **2007**.
- [77] P. M. de Wolff, The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures. *Acta Cryst. A* **1974**, *30*, 777–785.
- [78] A. Janner und T. Janssen, Symmetry of periodically distorted crystals. *Phys. Rev. B* **1977**, *15*(2), 643–658.
- [79] J. Wolny und B. Lebech, Icosahedral symmetry described by an incommensurately modulated crystal structure model. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, *19*, L161–L167.
- [80] S. van Smaalen, Incommensurate Crystal Structures. *Cryst. Rev.* **1995**, *4*, 79–202.
- [81] A. Yamamoto, Crystallography of Quasiperiodic Crystals. *Acta Cryst. A* **1996**, *52*, 509–560.
- [82] L. Elcoro und J. M. Perez-Mato, Superspace description of quasiperiodic structures and the nonuniqueness of superspace embedding. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*(17), 12 115–12 124.
- [83] L. Elcoro, I. Etxebarria und J. M. Perez-Mato, Modulation parameters in incommensurate modulated structures with inflation symmetry. *J. Phys.: Condens. Matter* **2000**, *12*, 841–848.
- [84] G. Chapuis, Crystallographic excursion in superspace. *Cryst. Eng.* **2003**, *6*, 187–195.
- [85] S. van Smaalen, An elementary introduction to superspace crystallography. *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 681–691.
- [86] W. Steurer, Quasicrystal structure analysis, a never-ending story? *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *334&335*, 137–142.
- [87] W. Steurer, Twenty years of structure research on quasicrystals. Part I. Pentagonal, octagonal, decagonal and dodecagonal quasicrystals. *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 391–446.
- [88] W. Steurer und S. Deloudi, Fascinating quasicrystals. *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 1–11.
- [89] H. S. M. Coxeter, *Regular Polytopes*. Dover Publications, New York, 3. Aufl. **1973**.
- [90] E. J. W. Whittaker, Graphic Representation and Nomenclature of the Four-Dimensional Crystal Classes. III. A notation for the Crystal Classes. *Acta Cryst. A* **1984**, *40*, 404–410.
- [91] E. J. W. Whittaker, Visualising four-dimensional symmetry. *Physica* **1982**, *114A*, 617–628.
- [92] E. J. W. Whittaker, *An atlas of hyperstereograms of the four-dimensional crystal classes*. Clarendon Press, Oxford **1985**.
- [93] E. J. W. Whittaker, A Representation of Hyper-Cubic Symmetry and its Projections. *Acta Cryst. A* **1973**, *29*, 678–684.

- [94] B. Souvignier, Enantiomorphism of crystallographic groups in higher dimensions with results in dimensions up to 6. *Acta Cryst. A* **2003**, *59*, 210–220.
- [95] H. Brown, R. Bülow, J. Neubüser, H. Wondratschek und H. Zassenhaus, *Crystallographic groups of four-dimensional space*. John Wiley & Sons, New York – Chichester – Brisbane – Toronto **1978**.
- [96] A. L. Mackay, The Generalized Inverse and Inverse Structure. *Acta Cryst. A* **1977**, *33*, 212–215.
- [97] S. Kapral und J. Wolny, Higher-dimensional analysis of hexagonal layers, In: *Aperiodic '97 Proceedings of the International Conference on Aperiodic Crystals (M. de Boissieu, J.-L. Verger-Gaugry, R. Currat, Hrsg.)*. World Scientific **1997**, 253–258.
- [98] F. C. Frank, On Miller-Bravais Indices and four-dimensional Vectors. *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 862–866.
- [99] R. K. Mandal, Identification of a hyperlattice of a quasiperiodic structure based on experimental observations. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*(18), 13 225–13 227.
- [100] R. F. Berger, S. Lee, J. Johnson, B. Nebgen, F. Sha und J. Xu, The Mystery of Perpendicular Fivefold Axes and the Fourth Dimension in Intermetallic Structures. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*(13), 3908–3930.
- [101] L. H. Bennett und R. E. Watson, Symmetry and supersymmetry in crystals. *Phys. Rev. B* **1987**, *35*(2), 845–847.
- [102] K. Richter und J.-M. Rost, *Komplexe Systeme*. Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt am Main **2002**.
- [103] F. Heylighen, The Growth of Structural and Functional Complexity during Evolution (Untertema: What is complexity?), In: *The Evolution of Complexity (F. Heylighen und D. Aerts, Hrsg.)*. Kluwer, Dordrecht **1997**, 17–44, siehe auch: <http://pcp.vub.ac.be/COMPLEXI.html> (Abfrage am 4.4.2010).
- [104] J. P. Sethna, Order Parameters, Broken Symmetry, and Topology, In: *1991 Lectures in Complex Systems (L. Nagel und D. Stein, Hrsg.) – Santa Fe Institute Studies in the Sciences of Complexity, Proc. Vol. XV*. Addison–Wesley, Reading, MA, USA **1992**, 243–252, auch als preprint unter <http://arXiv.org>: arXiv:cond-mat/9204009v3 (Abfrage am 4.4.2010).
- [105] P. Basieux, *Die Top Seven der mathematischen Vermutungen*. Rowohlt Taschenbuch Verlag, Reinbek bei Hamburg **2004**.
- [106] F. L. Lambert, Disorder – A Cracked Crutch for Supporting Entropy Discussions. *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*(2), 187–192.
- [107] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim – New York, 2. Aufl. **1996**.
- [108] J. S. Shiner, M. Davison und P. T. Landsberg, Simple measure for complexity. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*(2), 1459–1464.
- [109] C. E. Shannon, A mathematical theory of communication. *The Bell System Technical Journal* **1948**, *27*, 379–423 und 623–656.
- [110] L. Lundheim, On Shannon and „Shannon’s formula“. *Teletronikk* **2002**, *98*(1), 20–29.
- [111] M. Gell-Mann und S. Lloyd, Informations Measures, Effective Complexity, and Total Information. *Complexity* **1996**, *2*(1), 44–52.
- [112] W. Ebeling, J. Freund und F. Schweitzer, *Komplexe Strukturen: Entropie und Information*. B. G. Teubner Verlag, Stuttgart – Leipzig **1998**.
- [113] J.-P. Allouche und J. Shallit, The ubiquitous Prouhet-Thue-Morse sequence, In: *Sequences and Their Applications: Proceedings of SETA '98 (C. Ding, T. Hellesteth und H. Niederreiter, Hrsg.)*. Springer-Verlag **1999**, 1–16, siehe auch: <http://www.cs.uwaterloo.ca/~shallit/papers.html> (Abfrage am 4.4.2010).
- [114] J. Wolny, A. Wnek, J.-L. Verger-Gaugry und L. Pytlik, Average unit-cell approach to diffraction on Thue–Morse sequence and decorated quasicrystals. *Mat. Sci. Eng.* **2000**, *294–296*, 381–384.
- [115] A. Wnek und J. Wolny, Diffraction analysis of decorated aperiodic structure; decorated Thue–Morse sequence. *J. Alloys Comp.* **2002**, *342*, 217–220.

- [116] D. H. Rouvray, Molekül-Topologie und chemische Eigenschaften, In: *Spektrum der Wissenschaft, Digest: Moderne Chemie*, vol. 2. Spektrum Akademischer Verlag **1995**, 66–73, auch: *Spektrum der Wissenschaft* **1986**, 11, 92–99.
- [117] V. I. Sokolov, 8. The Importance of Non-Numerical Mathematics in Chemistry and Stereochemistry, In: *Introduction to Theoretical Stereochemistry*. Gordon and Breach, New York – London – Tokyo, überarb. Aufl. **1991**, 269–308.
- [118] L. Spialter, The Atom Connectivity Matrix (ACM) and its Characteristic Polynomial (ACMCP): A New Computer-Oriented Chemical Nomenclature. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85(13), 2012–2013.
- [119] L. Spialter, The Atom Connectivity Matrix (ACM) and Its Characteristic Polynomial (ACMCP). *J. Chem. Doc.* **1964**, 4(4), 261–269.
- [120] L. Spialter, The Atom Connectivity Matrix Characteristic Polynomial (ACMCP) and Its Physico-Geometric (Topological) Significance. *J. Chem. Doc.* **1964**, 4(4), 269–274.
- [121] S. H. Bertz, The First General Index of Molecular Complexity. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3599–3601.
- [122] S. H. Bertz, On the complexity of graphs and molecules. *Bull. Math. Biol.* **1983**, 45, 849–855.
- [123] S. H. Bertz, The Role of Symmetry in Synthetic Analysis. The Concept of Reflexivity. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 218–219.
- [124] S. H. Bertz, C. Rücker, G. Rücker und T. J. Sommer, Simplification in Synthesis. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4737–4740.
- [125] S. H. Bertz, Complexity of synthetic reactions. The use of complexity indices to evaluate reactions, transforms and disconnections. *New J. Chem.* **2003**, 27, 860–869.
- [126] S. H. Bertz, Complexity of synthetic routes: Linear, convergent and reflexive syntheses. *New J. Chem.* **2003**, 27, 870–879.
- [127] K. C. Nicolaou und E. J. Sorensen, *Classics in total synthesis*. VCH, Weinheim - New York - Basel - Cambridge - Tokyo, 1. Aufl. **1996**.
- [128] C. Livingston, *Knotentheorie für Einsteiger*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig - Wiesbaden, 1. Aufl. **1995**.
- [129] L. Stryer, *Biochemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin – Oxford, 1. korr. nachdruck d. 4. Aufl. **1999**.
- [130] O. Lukin und F. Vögtle, Verknoten und Durchfädeln von Molekülen: Chemie und Chiralität molekularer Knoten und ihrer Ensembles. *Angew. Chem.* **2005**, 117(10), 1480–1501, auch: *Knotting and Threading of Molecules: Chemistry and Chirality of Molecular Knots and Their Assemblies*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44(10), 1456–1477.
- [131] A. Beukemann und W. E. Klee, Cycle classes as topological invariants of crystal structures. *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 709–713.
- [132] I. Stewart, Easter is a Quasicrystal. *Scientific American* **2001**, 3, 72–73.
- [133] M. Baake, D. Frettlöh und U. Grimm, Pinwheel patterns and powder diffraction. *Phil. Mag.* **2007**, 87(18–21), 2831–2838.
- [134] T. Besson, W. S. Edwards und L. S. Tuckerman, Two-frequency parametric excitation of surface waves. *Phys. Rev. E* **1996**, 54(1), 507–513.
- [135] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*. Vieweg und Teubner, Wiesbaden, 6., aktualisierte. Aufl. **2009**.
- [136] A. Janner, Integral Lattices. *Acta Cryst. A* **2004**, 60, 198–200.
- [137] A. Janner, Zones and sublattices of integral lattices. *Acta Cryst. A* **2004**, 60, 611–620.
- [138] A. L. Mackay, Generalized Structural Geometry. *Acta Cryst. A* **1974**, 30, 440–447.

- [139] A. Mackay, Generalized crystallography. *Izvj. Jugosl. Centr. Krist. (Zagreb)* **1975**, *10*, 15–36.
- [140] A. L. Mackay, Generalized Crystallography. *Struct. Chem.* **2002**, *13*(3/4), 215–220.
- [141] A. Janner, De Nive Sexangula Stellata. *Acta Cryst. A* **1997**, *53*, 615–631.
- [142] A. Janner, Introduction to a general crystallography. *Acta Cryst. A* **2001**, *57*, 378–388.
- [143] N. D. Mermin, Copernican Crystallography. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*(8), 1172–1175.
- [144] N. D. Mermin, (Quasi)crystallography Is Better in Fourier Space, In: *Quasicrystals – The state of the art (Series on Directions in Condensed Matter Physics – Vol. 16; D. P. DiVincenzo und P. J. Steinhardt, Hrsg.)*. World Scientific, Singapore – New Jersey – London – Hong Kong, 2. Aufl. **1999**, 137–195.
- [145] M. Nespolo, Does mathematical crystallography still have a role in the XXI century? *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 96–111.
- [146] K. Urban und M. Feuerbacher, Structurally complex alloy phases. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *334&335*, 143–150.
- [147] C. P. Gómez und S. Lidin, Structure of $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$: A Novel Approximant to the $\text{MCd}_{5.7}$ Quasicrystals ($M = \text{Ca}, \text{Yb}$). *Angew. Chem.* **2001**, *113*(21), 4161–4163, auch: *Structure of $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$: A Novel Approximant to the $\text{MCd}_{5.7}$ Quasicrystals ($M = \text{Ca}, \text{Yb}$). Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*(21), 4037–4039.
- [148] S. Samson, The Structure of Complex Intermetallic Compounds, In: *Structural Chemistry and Molecular Biology – A volume dedicated to Linus Pauling by his students, colleagues, and friends (A. Rich und N. Davidson, Hrsg.)*. W. H. Freeman and Company, San Francisco – London **1968**, 687–717.
- [149] G. Kreiner und H. F. Franzen, A new cluster concept and its application to quasi-crystals of the i- AlMnSi family and closely related crystalline structures. *J. Alloys Comp.* **1995**, *221*, 15–36.
- [150] D. P. Shoemaker und C. B. Shoemaker, Sigma-Phase-Related Transition-Metal Structures with Tetrahedral Interstices, In: *Structural Chemistry and Molecular Biology – A volume dedicated to Linus Pauling by his students, colleagues, and friends (A. Rich und N. Davidson, Hrsg.)*. W. H. Freeman and Company, San Francisco – London **1968**, 718–730.
- [151] B. Chabot, K. Cenzual und E. Parthé, Nested Polyhedra Units: A Geometrical Concept for Describing Complicated Cubic Structures. *Acta Cryst. A* **1981**, *37*, 6–11.
- [152] E. Parthé, B. A. Chabot und K. Cenzual, Complex Structures of Intermetallic Compounds Interpreted as Intergrowth of Segments of Simple Structures. *Chimia* **1985**, *39*(6), 164–174.
- [153] S. Andersson, S. T. Hyde, K. Larsson und S. Lidin, Minimal Surfaces and Structures: From Inorganic and Metal Crystals to Cell Membranes and Biopolymers. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 221–242.
- [154] S. Andersson, S. T. Hyde und H. G. von Schnering, The intrinsic curvature of solids. *Z. Krist.* **1984**, *168*, 1–17.
- [155] R. Nesper und H.-G. von Schnering, Periodische Potentialflächen in Kristallstrukturen. *Angew. Chem.* **1986**, *98*(1), 111–113, auch: *Periodic Potential Surfaces in Crystal Structures. Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*(1), 110–112.
- [156] H. G. von Schnering und R. Nesper, Die natürliche Anpassung von chemischen Strukturen an gekrümmte Flächen. *Angew. Chem.* **1987**, *99*(11), 1097–1230, auch: *How Nature Adapts Chemical Structures to Curved Surfaces. Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*(11), 1059–1080.
- [157] H. G. von Schnering und R. Nesper, Nodal surfaces of Fourier series: fundamental invariants of structured matter. *Z. Phys. B – Cond. Mater.* **1991**, *83*, 407–412.
- [158] M. O’Keeffe und S. Andersson, Rod Packings and Crystal Chemistry. *Acta Cryst. A* **1977**, *33*, 914–923.
- [159] S. Andersson, Eine Beschreibung komplexer anorganischer Kristallstrukturen. *Angew. Chem.* **1983**, *95*(2), 67–80, auch: *On the Description of Complex Inorganic Crystal Structures. Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*(2), 69–81.

- [160] R. Nesper, Chemische Bindungen – Intermetallische Verbindungen. *Angew. Chem.* **1991**, *103*(7), 805–834, auch: *Bonding Patterns in Intermetallic Compounds. Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*(7), 789–817.
- [161] J. K. Burdett, S. Lee und T. J. McLarnan, The Coloring Problem. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3083–3089.
- [162] G. J. Miller, The „Coloring Problem“ in Solids: How It Affects Structure, Composition and Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 523–536.
- [163] H. Hillebrecht, V. Kuntze und K. Gebhardt, Synthese und Kristallstruktur von $\text{Mo}_7\text{Sn}_{12}\text{Zn}_{40}$ – einer kubischen Verbindung mit Ikosaedern aus Ikosaedern. *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 840–847.
- [164] H. Takakura, C. P. Gómez, A. Yamamoto, M. de Boissieu und A. P. Tsai, Atomic structure of the binary icosahedral Yb-Cd quasicrystal. *Nature Materials* **2007**, *6*, 58–63.
- [165] S. Tennant, On two Metals, found in the black Powder remaining after the Solution of Platina. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1804**, *94*, 411–418, auch: *J. Nat. Philos., Chem. Arts* (1804), **8**, 220–221 (Kurzzusammenfassung) und *ibid.* (1805), **10**, 24–30 (Reproduktion).
- [166] W. A. Smeaton, Nicolas Louis Vauquelin - Early work on iridium and osmium. *Platinum Metals Rev.* **1963**, *7*(3), 106–109.
- [167] L. B. Hunt, A History of Iridium - Overcoming the difficulties of melting and fabrication. *Platinum Metals Rev.* **1987**, *31*(1), 32–41.
- [168] D. McDonald, The Discovery of Iridium and Osmium – Bicentenary of Smithson Tennant. *Platinum Metals Rev.* **1961**, *5*(4), 146–148.
- [169] W. P. Griffith, Bicentenary of Four Platinum Group Metals. Part II: Osmium and Iridium – Events surrounding their discoveries. *Platinum Metals Rev.* **2004**, *48*, 182–189.
- [170] A. F. Holleman, E. Wiberg et al., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* de Gruyter, Berlin – New York, 101. verb. und stark erw. Aufl. **1995**.
- [171] F. Habashi, Discovering the 8th Metal. A History of Zinc. <http://www.zincworld.org/Documents/Communications/Publications/History.pdf> (Abfrage am 4.4.2010).
- [172] H. E. Sainte-Claire Deville und J. H. Debray, Note sur quelques alliages explosifs du zinc et des métaux du platine. *Compt. rend.* **1882**, *94*, 1557–1560.
- [173] R. Bunsen, Über das Rhodium. *Annal. Chem. Pharm.* **1868**, *146*(3), 265–283.
- [174] K. Volke, Wider Fälscher und Betrüger – Zu den Anfängen der Analytischen Chemie. *Chem. Unserer Zeit* **2004**, *38*, 268–275.
- [175] J. C. Chaston, Henri Sainte-Claire Deville - His outstanding contributions to the chemistry and metallurgy of the platinum metals. *Platinum Metals Rev.* **1981**, *25*(3), 121–128.
- [176] H. E. Sainte-Claire Deville und J. H. Debray, *De la métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent.* Thunot, Paris **1861**.
- [177] H. Sainte-Claire Deville und H. Debray, Über das Platin und die es begleitenden Metalle. *Annal. Chem. Pharm.* **1860**, *114*(1), 78–106.
- [178] G.-I. für Anorganische Chemie und Grenzgebiete (Hrsg.), *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie - Platin, System Nr. 68, Teil A 6 (Legierungen der Platinmetalle: Os, Ir, Pt).* Verlag Chemie, Weinheim, 8. völlig neu bearb. Aufl. **1951**.
- [179] T. Strengers, *De explosieve platina-metalen.* Dissertation, Universität Utrecht **1907**, veröffentlicht durch P. J. Zandvliet, 123 Seiten.
- [180] E. Cohen und T. Strengers, Physikalisch-chemische Studien an den „explosiven Platinmetallen“. *Z. phys. Chem.* **1908**, *61*, 698–752.
- [181] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema und A. K. Niessen, *Cohesion in Metals – Transition Metal Alloys (Cohesion and Structure Vol. 1, F. R. de Boer und D. G. Pettifor (Hrsg.)).* North-Holland, Amsterdam, 2. Aufl. **1989**.

- [182] O. Krätz und E. Vaupel, 1807 – Betrachtungen zur Chemie im angelsächsischen Kulturkreis zur Zeit Napoleons I. *Angew. Chem.* **2007**, *119*(1), 24–51, auch: *1807: Observations Regarding Chemistry in the Anglo-Saxon World during the Napoleonic Period. Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *46*(1), 24–51.
- [183] D. W. Rhys und E. G. Price, Resistance of Iridium and Ruthenium to Liquid Metal Attack. *Metal Industry* **1964**, *105*, 243–247.
- [184] A. Dinu und P. Carlan, X-rays diffraction – A rapid method of monitoring the Zn concentration in recycled Ir powder. *Rom. Journ. Phys.* **2004**, *49*(5–6), 531–537.
- [185] J. C. Chaston, The Melting of Iridium - A historical note. *Platinum Metals Rev.* **1975**, *19*(4), 155.
- [186] A. R. Bradshaw und D. Fort, A laboratory-scale arc furnace for melting volatile metals under elevated inert gas pressures. *Re. Sci. Instrum.* **1992**, *63*(11), 5459–5463.
- [187] I. R. McGill, Intermetallic Compounds of the Platinum Group Metals – Selected Materials and their Properties. *Platinum Metals Rev.* **1977**, *21*(3), 85–89.
- [188] R. Černý, G. Renaudin, V. Favre-Nicolin, V. Hlukhyy und R. Pöttgen, $Mg_{1+x}Ir_{1-x}$ ($x = 0, 0.037$ and 0.054), a binary intermetallic compound with a new orthorhombic structure type determined from powder and single-crystal X-ray diffraction. *Acta Cryst. B* **2004**, *60*, 272–281.
- [189] E. Uhrig, S. Brühne, W. Assmus, D. Grüner und G. Kreiner, Quasicrystals in the Zn–Mg–RE system: growth and new phases. *J. Cryst. Growth* **2005**, *275*, e1987–e1991.
- [190] W. Hieber und H. Lagally, Über Metallcarbonyle. XXXV. Über Iridiumcarbonyl. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, *245*, 321–333.
- [191] S. H. H. Chaston und F. G. A. Stone, Chemistry of the Metal Carbonyls. Part LIV. Synthesis of Rhodium and Iridium Carbonyls. *J. Chem. Soc. (A) Inorg. Phys. Theor.* **1969**, 500–502.
- [192] R. Whyman, A High Pressure Infrared Spectral Study of the Reactions of Dodecacarbonyltetrairidium with Carbon Monoxide and Hydrogen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2294–2296.
- [193] L. Malatesta, G. Caglio und M. Angoletta, 3 (Compounds containing metal-to-metal bonds): 18. Dodecacarbonyltetrairidium, In: *Inorganic Syntheses (F. A. Cotton, Hrsg.)*, vol. XIII. McGraw-Hill, New York **1972**, 95–99.
- [194] G. F. Stuntz und J. R. Shapley, A convenient low-pressure, high-yield synthesis of $Ir_4(CO)_{12}$. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, *12*, 49–51.
- [195] R. Della Pergola, L. Garlaschelli und S. Martinengo, Chemistry of iridium carbonyl clusters. Preparation of $Ir_4(CO)_{12}$. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 271–274.
- [196] F. P. Pruchnik, K. Wajda-Hermanowicz und M. Koralewicz, A new convenient method for the high-yield synthesis of $Ir_4(CO)_{12}$. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 381–383.
- [197] E. N. Yurtchenko und N. P. Anikeenko, Mechanism of the dehydrogenation of formic acid by iridium and rhodium complexes. *React. Kin. Cat. Lett.* **1975**, *2*(1-2), 65–72.
- [198] K. Wagner, Reaktionen mit aktivierte Ameisensäure enthaltenden Additionsverbindungen. *Angew. Chem.* **1970**, *82*(2), 73–77, auch: *Reactions with Addition Compounds Containing Activated Formic Acid. Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*(1), 50–54.
- [199] M. J. Cleare und W. P. Griffith, Halogeno-carbonyl and -nitrosyl Complexes of the Platinum Metals, and their Vibrational Spectra. *J. Chem. Soc. (A) Inorg. Phys. Theor.* **1969**, 372–380.
- [200] M. J. Cleare und W. P. Griffith, Anionic Halogenocarbonyls of Rhodium, Iridium, and Platinum. *J. Chem. Soc. (A) Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 2788–2794.
- [201] I. S. Kolomnikov, V. P. Kukolev, Y. D. Koreshkov, V. A. Mosin und M. E. Vol'pin, Formation of Metal Carboxylic Acid in Reaction of Formic Acid with Iridium Complexes. *Russian Chem. Bull.* **1972**, *21*(10), 2318, aus dem Russischen übersetzte Zusammenfassung des unter *Izv. Akad. Nauk SSSR, Khim.* **1972**, *10*, 2371 erschienenen Originalartikels.

- [202] R. Bruce King, A. D. King, Jr. und N. K. Bhattacharyya, Catalytic reactions of formate. 3. Noble metal chlorides as catalyst precursors for formic acid reactions. *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 321–326.
- [203] C. Wakai, K. Yoshida, Y. Tsujino, N. Matubayasi und M. Nakahara, Effect of Concentration, Acid, Temperature, and Metal on Competitive Reaction Pathways for Decarbonylation and Decarboxylation of Formic Acid in Hot Water. *Chem. Lett.* **2004**, *33*(5), 572–573.
- [204] N. Akiya und P. E. Savage, Role of Water in Formic Acid Decomposition. *AIChE Journal* **1998**, *44*(2), 405–415.
- [205] H. Ipser, R. Krachler und K. L. Komarek, The isopiestic method and its application to a thermodynamic study of the Au–Zn system, In: *Thermochemistry of Alloys (H. Brodowsky and H.-J. Schaller, Hrsg.)*. Kluwer Academic Publishers **1989**, 293–306.
- [206] H. Ipser, Vapor Pressure Methods: A Source of Experimental Thermodynamic Data. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*(9), 1217–1224.
- [207] G. Borzone, R. Raggio und R. Ferro, Comments on intermetallic thermochemistry. *J. Min. Met. B* **2002**, *38*(3–4), 249–272.
- [208] M. Binnewies und E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Wiley-VCH, Weinheim - New York **1999**.
- [209] O. Knacke, O. Kubaschewski und K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer, Berlin **1991**.
- [210] A. S. Darling, The Vapour Pressures of the Platinum Metals – A Review of some Recent Determinations. *Platinum Metals Rev.* **1964**, *8*(4), 134–140.
- [211] L. Yan und J. A. Woollam, Optical constants and roughness study of dc magnetron sputtered iridium films. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*(8), 4386–4392.
- [212] J. C. Chaston, Vapour Phase Deposition of Iridium – New Techniques for applying coatings on graphite. *Platinum Metals Rev.* **1968**, *12*(2), 62–63.
- [213] J. B. Hoke, E. W. Stern und H. H. Murray, Low-temperature Vapour Deposition of High-purity Iridium Coatings from Cyclooctadiene Complexes of Iridium. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*(4), 551–554.
- [214] P. Serp, R. Feurer, P. Kalck, H. Gomes, J. L. Faria und J. L. Figueiredo, A New OMCVD Iridium Precursor for Thin Film Deposition. *Chem. Vap. Deposition* **2001**, *7*(2), 59–62.
- [215] M. R. Churchill und J. P. Hutchinson, Crystal Structure of Tetrairidium Dodecacarbonyl, Ir₄(CO)₁₂. An Unpleasant Case of Disorder. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*(12), 3528–3535.
- [216] L. Yan und J. A. Woollam, Optical constants and roughness study of dc magnetron sputtered iridium films. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*(8), 4386–4392.
- [217] J. Hulliger, Chemie und Kristallzüchtung. *Angew. Chem.* **1994**, *106*(2), 151–171, auch: *Chemistry and Crystal Growth. Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*(2), 143–162.
- [218] J. Evers, P. Klüfers, R. Staudigl und P. Stallhofer, Czochralskis schöpferischer Fehlgriff: ein Meilenstein auf dem Weg in die Gigabit-Ära. *Angew. Chem.* **2003**, *115*(46), 5862–5877, auch: *Czochralski's Creative Mistake: A Milestone on the Way to the Gigabit Era. Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*(46), 5684–5698.
- [219] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen – Der Transport anorganischer Stoffe über die Gasphase und seine Anwendungen (Monographien zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“ Nummer 76)*. Verlag Chemie, Weinheim **1962**.
- [220] R. Gruehn und R. Glaum, Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchung von Festkörpern. *Angew. Chem.* **2000**, *112*(4), 706–731, auch: *New Results of Chemical Transport as a Method for the Preparation and Thermochemical Investigation of Solids. Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*(4), 692–716.

- [221] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen und W. Jeitschko, Metallische Schmelzen – Reaktionsmedien zur Präparation intermetallischer Verbindungen. *Angew. Chem.* **2005**, *117*(43), 7156–7184, auch: *The Metal Flux: A Preparative Tool for the Exploration of Intermetallic Compounds. Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*(43), 6996–7023.
- [222] M. Boström, *Crystal Structures and Phase Equilibria in the Mn–Ga System*. Dissertation, Stockholm University (Structural Chemistry) **2002**.
- [223] I. R. Fisher, M. J. Kramer, Z. Islam, T. A. Wiener, A. Kracher, A. R. Ross, T. A. Lograsso, A. I. Goldman und P. C. Canfield, Growth of large single-grain quasicrystals from high-temperature metallic solutions. *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, *294–296*, 10–16.
- [224] P. C. Canfield und I. R. Fisher, High-temperature solution growth of intermetallic single crystals and quasicrystals. *J. Crystal Growth* **2001**, *225*, 155–161.
- [225] P. Villars und K. Cenzual, Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM) **Version 1.0, Release 2007/8**, aSM International, Materials Park, Ohio, USA. 149 986 Einträge.
- [226] J. von Appen, R. Dronskowski und K. Hack, A theoretical search for intermetallic compounds and solution phases in the binary system Sn/Zn. *J. Alloys Comp.* **2004**, *379*, 110–116.
- [227] J. D. Corbett, S. von Winbush und F. C. Albers, The Solubility of the Post-Transition Metals in their Molten Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*(12), 3020–3024.
- [228] T. Plaggenborg, *Zur Darstellung und Reaktivität einiger intermetallischer Verbindungen*. Dissertation, Universität Hannover **1999**.
- [229] A. Langsdorf und W. Assmus, Growth of large single grains of the icosahedral quasicrystal ZnMgY. *J. Cryst. Growth* **1998**, *192*, 152–156.
- [230] R. Sterzel, E. Dahlmann, A. Langsdorf und W. Assmus, Preparation of Zn-Mg-rare earth quasicrystals and related crystalline phases. *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, *294–296*, 124–126.
- [231] I. R. Fisher, Z. Islam, A. F. Panchula, K. O. Cheon, M. J. Kramer, P. C. Canfield und A. I. Goldman, Growth of large-grain R–Mg–Zn quasicrystals from the ternary melt (R = Y, Er, Ho, Dy and Tb). *Phil. Mag. B* **1998**, *77*(6), 1601–1615.
- [232] I. R. Fisher, K. O. Cheon, A. F. Pachula, P. C. Canfield, M. Chernikov, H. R. Ott und K. Dennis, Magnetic and transport properties of single-grain R–Mg–Zn icosahedral quasicrystals [R = Y, (Y_{1-x}Gd_x), (Y_{1-x}Tb_x), Tb, Dy, Ho, and Er]. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*(1), 308–321.
- [233] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 2. Aufl. **2003**.
- [234] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*. Teubner Verlag, Stuttgart, 2. überarb. Aufl. **1996**.
- [235] W. Kraus und G. Nolze, PowderCell (2.3) **1999**, bundesanstalt für Materialforschung- und Prüfung, Berlin.
- [236] Philips Analytical, X'Pert Plus (1.0) **1999**, almelo.
- [237] M. Dušek, V. Petřířek, M. Wunschel, R. E. Dinnebier und S. van Smaalen, Refinement of modulated structures against X-ray powder diffraction data with JANA2000. *J. Appl. Cryst.* **2001**, *34*, 398–404.
- [238] Program Package for X-ray Diffraction. Version 2.75. Stoe & Cie., Darmstadt (Germany) **1996**.
- [239] X-RED (1.02)–Data Reduction Program. Stoe & Cie., Darmstadt (Germany) **2001**.
- [240] X-SHAPE (2.01)–Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction. Stoe & Cie., Darmstadt (Germany) **2001**.
- [241] G. M. Sheldrick, SHELX-97–A Program Package for the Solution and Refinement of Crystal Structures. Universität Göttingen (Germany) **1997**.
- [242] H. D. Flack und G. Bernardinelli, Absolute structure and absolute configuration. *Acta Cryst. A* **1999**, *55*, 908–915.

- [243] H. D. Flack und G. Bernardinelli, Reporting and evaluating absolute-structure and absolute-configuration determinations. *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 1143–1148.
- [244] H. D. Flack, Chiral and Achiral Crystal Structures. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 905–921.
- [245] M. Hostettler und H. D. Flack, Anti-wurtzite reoriented. *Acta Cryst. B* **2003**, *59*, 537–538.
- [246] H. D. Flack, On Enantiomorph-Polarity Estimation. *Acta Cryst. A* **1983**, *39*, 876–881.
- [247] G. Bernardinelli und H. D. Flack, Least-Squares Absolute-Structure Refinement. Practical Experience and Ancillary Calculations. *Acta Cryst. A* **1985**, *41*, 500–511.
- [248] H. D. Flack, G. Bernardinelli, D. A. Clemente, A. Linden und A. L. Spek, Centrosymmetric and pseudo-centrosymmetric structures refined as non-centrosymmetric. *Acta Cryst. B* **2006**, *62*, 695–701.
- [249] M. Nespolo und G. Ferraris, Geminography – The science of twinning applied to the early-stage derivation of non-merohedric twin laws. *Z. Kristallogr.* **2003**, *218*, 178–181.
- [250] M. Nespolo und G. Ferraris, Applied geminography – symmetry analysis of twinned crystals and definition of twinning by reticular polyhohedry. *Acta Cryst. A* **2004**, *60*, 89–95.
- [251] R. Herbst-Irmer und G. M. Sheldrick, Refinement of Twinned Structures with *SHELXL97*. *Acta Cryst. B* **1998**, *54*, 443–449.
- [252] H. M. Rietveld, Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 151–152.
- [253] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.* **1969**, *2*, 65–71.
- [254] N. Masciocchi, The contribution of powder diffraction methods to structural crystallography: Rietveld and ab-initio techniques. *The Rigaku Journal* **1997**, *14*(2), 9–16.
- [255] R. A. Y. (Hrsg.), *The Rietveld Method (IUCr Monographs on Crystallography No. 5)*. Oxford University Press, Oxford – New York **1995**.
- [256] L. B. McCusker, R. B. von Dreele, D. E. Cox, D. Louër und P. Scardi, Rietveld Refinement Guidelines. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 36–50.
- [257] C. Buchsbaum und M. U. Schmidt, Rietveld refinement of a wrong crystal structure. *Acta Cryst. B* **2007**, *63*, 926–932.
- [258] L. A. Bendersky und F. W. Gayle, Electron diffraction Using Transmission Electron Microscopy. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2001**, *106*(6), 997–1012.
- [259] S. Fujio, H. Sakamoto, K. Tanaka und H. Inui, Identification of the chirality of intermetallic compounds by electron diffraction. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, *S5.8*, 491–496.
- [260] P. Goodmann und T. W. Secomb, Identification of Enantiomorphously Related Space Groups by Electron Diffraction. *Acta Cryst.* **1977**, *A33*, 126–133.
- [261] P. Goodmann und A. W. S. Johnson, Identification of Enantiomorphically-Related Space Groups by Electron Diffraction – a Second Method. *Acta Cryst.* **1977**, *A33*, 997–1001.
- [262] A. W. S. Johnson, Chiral determination: direct interpretation of convergent-beam electron diffraction patterns using the series expansion of Cowley and Moodie. *Acta Cryst. B* **2007**, *63*, 511–520.
- [263] W. D. Pyrz, D. A. Blom, T. Vogt und D. J. Buttrey, Direct Imaging of the MoVTeNbO M1 Phase Using An Aberration-Corrected High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscope. *Angew. Chem.* **2008**, *120*(15), 2830–2833, auch: *Direct Imaging of the MoVTeNbO M1 Phase Using An Aberration-Corrected High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscope. Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(15), 2788–2791.
- [264] E. Abe, H. Takakura und A. P. Tsai, Ho arrangement in the Zn₆Mg₃Ho icosahedral quasicrystal studied by atomic-resolution Z-contrast STEM. *J. Electron Microsc.* **2001**, *50*(3), 187–195.

- [265] D. B. Williams und C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, New York **1996**, 4 Bände: I Basics, II Diffraction, III Imaging, IV Spectroscopy.
- [266] P. A. Stadelmann, EMS – A Software Package for Electron-Diffraction Analysis and HREM Image Simulation in Materials Science. *Ultramicroscopy* **1987**, *21*(2), 131–146.
- [267] T. Raber, Mineralbestimmung per REM und EDX-Analyse. *Lapis* **1996**, *12*, 21–25.
- [268] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, Jr., C. E. Lyman, C. Fiori und E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis - A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*. Plenum Press, New York - London, 2. Aufl. **1992**.
- [269] S. Stølen und F. Grønvold, Critical assessment of the enthalpy of fusion of metals used as enthalpy standards at moderate to high temperatures. *Thermochim. Acta* **1999**, *327*, 1–32.
- [270] P. A. Tipler, *Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin, 2. korr. Aufl. **1998**, deutsche Fassung der dritten, erweiterten englischen Ausgabe *Physics for Scientists and Engineers*.
- [271] H. Lueken, Praktische Anleitung zur Messung und Interpretation magnetischer Eigenschaften. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8233–8240, siehe auch: S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken und W. Urland. *Practical Guide to Measurement and Interpretation of Magnetic Properties Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*(2), 497–511.
- [272] G. A. Landrum und R. Dronskowski, Orbitale als Ausgangspunkt des Magnetismus: von Atomen über Moleküle zu ferromagnetischen Legierungen. *Angew. Chem.* **2000**, *112*(9), 1598–1627, auch: *The Orbital Origins of Magnetism: From Atoms to Molecules to Ferromagnetic Alloys*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*(9), 1560–1585.
- [273] H.-J. Meyer, 3. Festkörperchemie, In: *Moderne Anorganische Chemie (E. Riedel, Hrsg.)*. Walter de Gruyter, Berlin – New York **1999**, 329–528.
- [274] U. Müller, Berechnung der Anzahl möglicher Strukturtypen für Verbindungen mit dichtest gepackter Anionenteilstruktur. I. Das Rechenverfahren. *Acta Cryst. B* **1992**, *48*, 172–178.
- [275] U. Müller, How many independent crystal-structure types are possible for different space groups appearing in a Bärnighausen tree? **2005**, typoskript – International School on Mathematical and Theoretical Crystallography, Université Henri Poincaré, Nancy. 17–28. <http://www.crystallography.fr/mathcryst/pdf/mueller.pdf> (Abfrage am 4.4.2010).
- [276] U. Müller, Kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und ihre Anwendung in der Kristallchemie. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1519–1537.
- [277] U. Müller, Setting up Trees of Group-Subgroup Relations **2005**, typoskript – International School on Mathematical and Theoretical Crystallography, Université Henri Poincaré, Nancy. 1–16. <http://www.crystallography.fr/mathcryst/pdf/mueller.pdf> (Abfrage am 4.4.2010).
- [278] U. Müller, Trees of Group-Subgroup Relations – Solutions to the Problems **2005**, typoskript – International School on Mathematical and Theoretical Crystallography, Université Henri Poincaré, Nancy. 29–34. <http://www.crystallography.fr/mathcryst/pdf/mueller.pdf> (Abfrage am 4.4.2010).
- [279] H. Bärnighausen, U. Müller, R. Pöttgen und H. Wondratschek, Anwendungen der kristallographischen Gruppentheorie in der Kristallchemie **2005**, typoskript des an der evangelischen Akademie Hofgeismar abgehaltenen Kurses.
- [280] R.-D. Hoffmann und R. Pöttgen, AlB₂-related intermetallic compounds – a comprehensive view based on group-subgroup relations. *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 127–145.
- [281] H. Bärnighausen, Group-subgroup relations between space groups: A useful tool in crystal chemistry. *MATCH, Commun. Math. Chem.* **1980**, *9*, 139–175.
- [282] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*. Teubner, Stuttgart, 3. überarb. und erw. Aufl. **1996**.
- [283] H. Wondratschek und W. Jeitschko, Twin Domains and Antiphase Domains. *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 664–666.

- [284] H. Burzlaff und W. Rothammel, On Quantitative Relations among Crystal Structures. *Acta Cryst. A* **1992**, *48*, 483–490.
- [285] Y. A. Malinovsky, H. Burzlaff und W. Rothammel, Structures of the Lovozerite Type – a Quantitative Investigation. *Acta Cryst. B* **1993**, *49*, 158–164.
- [286] H. Burzlaff und Y. Malinovsky, A Procedure for the Classification of Non-Organic Crystal Structures. I. Theoretical Background. *Acta Cryst. A* **1997**, *53*, 217–224.
- [287] V. A. Blatov, A method for hierarchical comparative analysis of crystal structures. *Acta Cryst. A* **2006**, *62*, 356–364.
- [288] J. Hauck, D. Henkel und K. Mika, Ordering of metal atoms in binary ccp, hcp, and bcc alloys. *Z. Phys. B – Cond. Mater.* **1988**, *71*, 187–192.
- [289] J. Hauck und K. Mika, Review: Different Types of Ordering. *Cryst. Res. Technol.* **2003**, *38*(10), 831–846.
- [290] J. Hauck und K. Mika, Structure types – a review. *Cryst. Res. Technol.* **2004**, *39*(8), 655–674.
- [291] R. Hoppe, Kann man Kristallstrukturen von Festkörpern quantitativ charakterisieren. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1877–1885.
- [292] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg und T. Degen, Concerning inorganic crystal structure types. *Acta Cryst. B* **1999**, *55*, 147–156.
- [293] G. Bergerhoff, M. Berndt und K. Brandenburg, Evaluation of Crystallographic Data with the Program DIAMOND. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1996**, *101*, 221–225.
- [294] E. Parthé, The need to standardize structures to recognize structural relationships. *Acta Cryst. A* **1987**, *43*, C–301.
- [295] R. Hundt, J. C. Schön und N. Jansen, CMPZ – an algorithm for the efficient comparison of periodic structures. *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 6–16.
- [296] R. Hoppe, Die Koordinationszahl – ein „anorganisches Chamäleon“. *Angew. Chem.* **1970**, *82*(1), 7–16, auch: *The Coordination Number – an „Inorganic Chameleon“*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*(1), 25–34.
- [297] H. Alig und M. Trömel, Geometrische und chemische Koordination. *Z. Kristallogr.* **1992**, *211*, 213–222.
- [298] G. O. Brunner, A definition of coordination and its relevance in the structure types AlB₂ and NiAs. *Acta Cryst. A* **1977**, *33*, 226–227.
- [299] W. Nowacki, Über allgemeine Eigenschaften von Wirkungsbereichen. *Z. Kristallogr.* **1976**, *143*, 360–386.
- [300] W. Fischer, E. Koch und E. Hellner, Zur Berechnung von Wirkungsbereichen in Strukturen anorganischer Verbindungen. *N. Jb. Miner. Mh.* **1971**, 227–237.
- [301] E. Koch und W. Fischer, DIDO95 and VOID95 – programs for the calculation of Dirichlet domains and coordination polyhedra. *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 251–253.
- [302] N. W. Thomas, An Extension of the Voronoi Analysis of Crystal Structures. *Acta Cryst. B* **1996**, *52*, 939–953.
- [303] H. Zimmermann, Raumteilungen und Gitter. XXII. Arbeitskreistagung Nichtkristalline und Partiellekristalline Strukturen 2001 – Räumliche und zeitliche Prozesse in nichtkristallinen Materialien (12 Seiten). http://www.chemie.uni-jena.de/DGK-AK4/VOR_01/zimmermann.pdf (Abfrage am 4.4.2010).
- [304] M. O’Keeffe, A Proposed Rigorous Definition of Coordination Number. *Acta Cryst. A* **1979**, *35*, 772–775.
- [305] A. H. Schoen, Infinite periodic minimal surfaces without self-intersections. *NASA technical note* **1970**, *TN D-5541*, 1–92.
- [306] E. A. Lord und A. L. Mackay, Periodic minimal surfaces of cubic symmetry. *Curr. Sci.* **2003**, *85*(3), 346–362.
- [307] S. Leoni und R. Nesper, Elucidation of simple pathways for reconstructive phase transitions using periodic equi-surface (PES) descriptors. The silica phase system. I. Quartz-tridymite. *Acta Cryst. A* **2000**, *56*, 383–393.

- [308] S. Leoni und R. Nesper, Elucidation of simple pathways for reconstructive phase transitions using periodic equi-surfaces (PES) descriptors. II. The strontium disilicide transition. *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 95–107.
- [309] R. Nesper und S. Leoni, On Tilings and Patterns on Hyperbolic Surfaces and Their Relation to Structural Chemistry. *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 413–422.
- [310] M. W. Anderson, C. C. Egger, G. J. T. Tiddy, J. L. Casci und K. A. Brakke, A New Minimal Surface and the Structure of Mesoporous Silicas. *Angew. Chem.* **2005**, *117*(21), 3307–3312, auch: *A New Minimal Surface and the Structure of Mesoporous Silicas. Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*(21), 3243–3248.
- [311] A. Zürn und H. G. von Schnering, Topological Analysis of Mesoporous Solids and Their Ordered Pore Structures by Periodic Nodal Surfaces, PNS. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2761–2764.
- [312] Z. Blum, S. Lidin und S. Andersson, Enzyme und Krümmung. *Angew. Chem.* **1988**, *100*(7), 995–997, auch: *Enzymes and Curvature. Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*(7), 953–956.
- [313] A. Mishra, V. D. Gordon, L. Yang, R. Coridan und G. C. L. Wong, HIV TAT forms Pores in Membranes by Inducing Saddle-Splay Curvature: Potential Role of Bidentate Hydrogen Bonding. *Angew. Chem.* **2008**, *120*(16), 3028–3031, auch: *HIV TAT forms Pores in Membranes by Inducing Saddle-Splay Curvature: Potential Role of Bidentate Hydrogen Bonding. Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(16), 2986–2989.
- [314] M. Larsson, O. Terasaki und K. Larsson, A solid state transition in the tetragonal lipid bilayer structure at the lung alveolar surface. *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 109–114.
- [315] W. Longley und T. J. McIntosh, A bicontinuous tetrahedral structure in a liquid-crystalline lipid. *Nature* **1983**, *303*, 612–614.
- [316] S. T. Hyde, S. Andersson, B. Ericsson und K. Larsson, A cubic structure consisting of a lipid bilayer forming an infinite periodic minimum surface of the gyroid type in the glycerolmonooleat-water system. *Z. Krist.* **1984**, *168*, 213–219.
- [317] S. T. Hyde, Interfacial architecture in surfactant-water mixtures: Beyond spheres, cylinders and planes. *Pure & Appl. Chem.* **1992**, *64*(11), 1617–1622.
- [318] U. S. Schwarz und G. Gompper, Systematic approach to bicontinuous cubic phases in ternary amphiphilic systems. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*(5), 5528–5541.
- [319] S. T. Hyde und G. E. Schroeder, Novel surfactant mesostructural topologies: between lamellae and columnar (hexagonal) forms. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **2003**, *8*, 5–14.
- [320] P. J. F. Gandy, S. Bardhan, A. L. Mackay und J. Klinowski, Nodal surface approximations to the P, G, D, and I-WP triply periodic minimal surfaces. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 187–195.
- [321] A. L. Mackay, Periodic minimal surfaces from finite element methods. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 317–321.
- [322] P. J. F. Gandy und J. Klinowski, Exact computation of the triply periodic G ('gyroid') minimal surface. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 363–371.
- [323] P. J. F. Gandy, D. Cvijović, A. L. Mackay und J. Klinowski, Exact computation of the triply periodic D ('diamond') minimal surface. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 543–551.
- [324] K. A. Brakke, The Surface Evolver (2.20/2003) – Interactive Program for the Study of Surfaces. Siehe dazu: *Exp. Math.* **1992**, *1*(2), 141–165.
- [325] D. C. Fredrickson, S. Lee und R. Hoffmann, Sich durchdringende polare und unpolare Untergitter in intermetallischen Phasen: die Struktur von NaCd₂. *Angew. Chem.* **2007**, *119*(12), 2004–2023, auch: *Interpenetrating Polar and Nonpolar Sublattices in Intermetallics: The NaCd₂ Structure. Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*(12), 1958–1976.
- [326] C. Oguey und J.-F. Sadoc, Crystallographic aspects of the Bonnet transformation for periodic minimal surfaces (and crystals of films). *J. Phys. I France* **1993**, *3*, 839–854.
- [327] A. Fogden und S. T. Hyde, Continuous transformations of cubic minimal surfaces. *Eur. Phys. J. B* **1999**, *7*, 91–104.

- [328] S. Lidin und S. Larsson, Bonnet Transformation of Infinite Periodic Minimal Surfaces with Hexagonal Symmetry. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*(5), 769–775.
- [329] G. E. Schröder, S. J. Ramsden, A. Fogden und S. T. Hyde, A rhombohedral family of minimal surfaces as a pathway between the P and D cubic mesophases. *Physica A* **2004**, *339*, 137–144.
- [330] A. Mosset und M. Jacob, Teaching Crystal Structures with 3-D Surfaces. *Chem. Educator* **2000**, *5*, 296–305.
- [331] S. Andersson und M. Jacob, On the structure of mathematical expressions and crystals. *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 334–346.
- [332] S. Andersson und M. Jacob, *The Mathematics of Structures – The Exponential Scale*. R. Oldenbourg Verlag, München, 1. Aufl. **1997**.
- [333] S. Andersson, The Structure of Virus Capsids. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2161–2170.
- [334] S. Andersson, Description of Virus Capsid Structures with Methods from Inorganic Solid State Chemistry. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2504–2510.
- [335] S. Andersson, Virus Evolution and the Beginning. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 717–724.
- [336] S. Andersson, Virus Structures, Stellations, Spikes, and Rods. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 725–731.
- [337] W. Rasband, ImageJ – Image Processing and Analysis in Java **Version 1.36b**, **2006/3**, national Institutes of Health, USA.
- [338] T. R. Welberry und R. L. Withers, Optical Transforms of Disordered Systems Displaying Diffuse Intensity Loci. *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 280–288.
- [339] T. R. Welberry und R. L. Withers, Optical Transforms of Disordered Systems Containing Symmetry-Related Scattering Sites. *J. Appl. Cryst.* **1990**, *23*, 303–314.
- [340] T. R. Welberry, Optical Transform and Monte-Carlo Study of Phason Fluctuations in Quasi-Periodic Tilings. *J. Appl. Cryst.* **1991**, *24*, 203–211.
- [341] B. D. Butler und T. R. Welberry, Calculation of Diffuse Scattering from Simulated Disordered Crystals: a Comparison with Optical Transforms. *J. Appl. Cryst.* **1992**, *25*, 391–399.
- [342] T. R. Welberry, Diffuse scattering in aperiodic crystals, In: *Aperiodic '97 Proceedings of the International Conference on Aperiodic Crystals (M. de Boissieu, J.-L. Verger-Gaugry, R. Currat, Hrsg.)*. World Scientific **1997**, 423–432.
- [343] T. R. Welberry, Diffuse X-ray scattering and strain effects in disordered crystals. *Acta Cryst. A* **2001**, *57*, 244–255.
- [344] T. R. Welberry und D. J. Goossens, The interpretation and analysis of diffuse scattering using Monte Carlo simulation methods. *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 23–32.
- [345] E. A. Owen und G. D. Preston, X-ray analysis of zinc-copper alloys. *Proc. Phys. Soc. London* **1923**, *36*, 49–66.
- [346] T. Ressler, B. L. Kniep, I. Kasatkin und R. Schlögl, Mikrostruktur von Kupfer-Zinkoxid-Katalysatoren – Überbrückung der „Materiallücke“ in der heterogenen Katalyse. *Angew. Chem.* **2005**, *117*(30), 4782–4785, auch: *The Microstructure of Copper Zinc Oxide Catalysts: Bridging the Materials Gap. Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*(30), 4704–4707.
- [347] A. Authmann, *Zinkreiche Phasen im System Iridium-Zink – Synthese, Kristallstruktur, Thermochemie und Magnetismus von IrZn₁₃*. Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg **2007**.
- [348] C. Pfeiderer, M. Uhlarz, S. M. Hayden, R. Vollmer, H. von Löhneysen, N. R. Bernhoeft und G. G. Lonzarich, Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in the *d*-band metal ZrZn₂. *Nature* **2001**, *412*, 58–61.
- [349] M. Uhlarz, C. Pfeiderer und S. M. Hayden, Quantum Phase Transitions in the Itinerant Ferromagnet ZrZn₂. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 256 404(1–4).

- [350] V. V. Krishnamurthy, N. Kawamura, M. Suzuki, T. Ishikawa, G. J. Mankey, P. Raj, A. Sathyamoorthy, A. G. Joshi und S. K. Malik, Evidence for a magnetic moment on Ir in IrMnAl from x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 214 413–1–214 413–5.
- [351] D. X. Li, S. Nimori, Y. Shiokawa, Y. Haga, E. Yamamoto und Y. Onuki, Ferromagnetic cluster glass behavior in U_2IrSi_3 . *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 172 405–1–172 405–4.
- [352] L. H. Bennett, R. M. Waterstrat, L. J. Swartzendruber, L. A. Bendersky, H. J. Brown und R. E. Watson, Magnetism and incommensurate waves in $Zr_3(Rh_{1-x}Pd_x)_4$. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*(9), 6016–6018.
- [353] W. Eerenstein, N. D. Mathur und J. F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* **2006**, *442*, 759–765.
- [354] M. Bode, M. Heide, K. von Bergmann, P. Ferriani, S. Heinze, G. Gihlmayer, A. Kubetzka, O. Pietzsch, S. Blügel und R. Wiesendanger, Chiral magnetic order at surfaces driven by inversion asymmetry. *Nature* **2007**, *447*, 190–193.
- [355] B. B. van Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid und M. Fiebig, Observation of ferrotoroidic domains. *Nature* **2007**, *449*, 702–705.
- [356] M. Kenzelmann, G. Lawes, A. B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A. P. Ramirez, G. A. Jorge, M. Jaime, S. Park, Q. Huang, A. Y. Shapiro und L. A. Demianets, Direct Transition from a Disordered to a Multiferroic Phase on a Triangular Lattice. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 267 205–1–267 205–4.
- [357] W. Jung, $Mg_3Ir_3Si_8$, ein neues Magnesium-Iridium-Silicid mit Tetraedern und gekappten Tetraedern aus Silicium-Atomen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2461–2466.
- [358] V. Hlukhyy und R. Pöttgen, $Mg_{2+x}Ir_{3-x}$ ($x = 0.30$)—a binary variant of the monoclinic $V_2(Co_{0.57}Si_{0.43})_3$ type. *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 1175–1180.
- [359] V. Hlukhyy und R. Pöttgen, The Hexagonal Laves Phase $MgIr_2$. *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*(8), 943–946.
- [360] A. Vantomme, J. E. Mahan, G. Langouche, J. P. Becker, M. Van Bael, K. Temst und C. Van Haesendonck, Thin film growth of semiconducting Mg_2Si by codeposition. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*(9), 1086–1088.
- [361] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography – Volume A: Space Group Symmetry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Boston - London, 4. überarb. Aufl. **1996**.
- [362] R. Hoppe, Zur Formelsprache der Chemiker. *Angew. Chem.* **1980**, *92*(2), 106–121, auch: *On the Symbolic Language of the Chemist. Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*(2), 110–125.
- [363] W. B. Pearson, J. K. Brandon und R. Y. Brizard, The gamma brasses. *Z. Krist.* **1976**, *143*, 387–416.
- [364] J. K. Brandon, R. Y. Brizard, W. B. Pearson und D. J. N. Tozer, γ -Brasses with I and P cells. *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 527–537.
- [365] L. Arnberg, The Structures of the γ -Phases in the Pd–Cd and Pt–Cd Systems. *Acta Cryst. B* **1980**, *36*, 527–532.
- [366] J. K. Brandon, W. B. Pearson, P. W. Riley, C. Chieh und R. Stokhuyzen, γ -Brasses with R cells. *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 1088–1095.
- [367] M. H. Booth, J. K. Brandon, R. Y. Brizard, C. Chieh und W. B. Pearson, γ -Brasses with F Cells. *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 30–36.
- [368] E. Hellner und E. Koch, A comparison of the crystal structures of Sb_2Tl_7 , Cu_5Zn_8 (γ -brass), and Ir_3Ge_7 . *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 708–713.
- [369] E. Hellner und E. Koch, Cluster or Framework Considerations for the Structures of Tl_7Sb_2 , α -Mn, Cu_5Zn_8 and their Variants $Li_{22}Si_{51}$, $Cu_{41}Sn_{11}$, $Sm_{11}Cd_{45}$, Mg_6Pd and Na_6Tl with Octuple Unit Cells. *Acta Cryst. A* **1981**, *37*, 1–6.
- [370] A. J. Bradley und J. Thewlis, The Structure of γ -Brass. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1926**, *112*, 678–692.

- [371] A. Westgren und G. Phragmen, X-Ray Analysis of Copper-Zinc, Silver-Zinc, and Gold-Zinc Alloys. *Phil. Mag.* **1925**, *50*, 311–341.
- [372] A. J. Bradley und C. H. Gregory, A Comparison of the Crystal Structures of Cu_5Zn_8 and Cu_5Cd_8 . *Phil. Mag.* **1931**, *12*(75), 143–162.
- [373] A. J. Bradley und P. Jones, An X-ray investigation of the copper–aluminium alloys. *J. Inst. Met.* **1933**, *51*, 131–162.
- [374] H. Nyman und S. Andersson, On the Structure of Mn_5Si_3 , $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ and γ -Brass. *Acta Cryst. A* **1979**, *35*, 580–583.
- [375] S. Andersson, The Description of Complex Alloy Structures. *Struct. Bonding Cryst.* **1981**, *2*, 233–258.
- [376] H. Nyman und S. Andersson, The *Stella Quadrangula* as a Structure Building Unit. *Acta Cryst. A* **1979**, *35*, 934–937.
- [377] P. Pearce, *Structure in Nature is a Strategy for Design*. The MIT Press, Cambridge, MA – London, 5. Aufl. **1990**.
- [378] M. Boström und S. Lidin, Preparation and Double-Helix Icosahedra Structure of $\delta\text{-Co}_2\text{Zn}_{15}$. *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 53–57.
- [379] J. T. Schmidt, S. Lee, D. C. Fredrickson, M. Conrad, J. Sun und B. Harbrecht, $\text{Pd}_{0.213}\text{Cd}_{0.787}$ and $\text{Pd}_{0.235}\text{Cd}_{0.765}$ Structures: Their long *c* Axis and Composite Crystals, Chemical Twinning, and Atomic Site Preferences. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1394–1410.
- [380] R. F. Berger, S. Lee und R. Hoffmann, A Quantum Mechanically Guided View of $\text{Mg}_{44}\text{Rh}_7$. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7852–7863.
- [381] M. Pušelj und K. Schubert, Kristallstrukturen von Au_9In_4 (h) und Au_7In_3 . *J. Less-Common Met.* **1975**, *41*, 33–44.
- [382] C. A. Rogers, The packing of equal spheres. *Proc. London Math. Soc.* **1958**, *s3-8*, 609–620.
- [383] U. Müller, Sind Kugelpackungen mit größerer Dichte als bei den dichtesten Kugelpackungen möglich? Wie viele dichteste Kugelpackungen gibt es? *Angew. Chem.* **1992**, *104*(6), 744–745, auch: *Are Denser Packings of Spheres than Closest Packings Possible? How Many Closest Packings of Spheres Exist?*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*(6), 727–728.
- [384] A. L. Mackay, A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 916–918.
- [385] S. Andersson, S. Lidin, M. Jacob und O. Terasaki, Über den quasikristallinen Zustand. *Angew. Chem.* **1991**, *103*(7), 771–775, auch: *On the Quasicrystalline State*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*(7), 754–758.
- [386] J. P. K. Doye und D. J. Wales, Polytetrahedral Clusters. *Phys. Rrv. Lett.* **2001**, *86*(25), 5719–5722.
- [387] M. E. Wise, Dense random packing of unequal spheres. *Philips Res. Rep.* **1952**, *7*, 321–343.
- [388] A. H. Boerdijk, Some remarks concerning close-packing of equal spheres. *Philips Res. Rep.* **1952**, *7*, 303–313.
- [389] K. Y. Szeto und J. Villain, Filling three-dimensional space with tetrahedra: A geometric and crystallographic problem. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*(9), 4715–4724, siehe auch: D. P. Shoemaker, C. B. Shoemaker. *Comment on „Filling three-dimensional space with tetrahedra: A geometric and crystallographic problem“*, *Phys. Rev. B*, **1988**, *38*(9), 6319–6321.
- [390] S. Lidin und S. Andersson, Regular Polyhedra Helices. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 164–166.
- [391] V. Y. Shevchenko, M. I. Samoilovich, A. L. Talis und A. E. Madison, Structure of Icosahedral Nanoobjects. *Glass Phys. Chem.* **2005**, *31*(6), 823–828.
- [392] H. Nyman, C. E. Carroll und B. G. Hyde, Rectilinear rods of face-sharing tetrahedra and the structure of β -Mn. *Z. Kristallogr.* **1991**, *196*, 39–46.

- [393] H. Hartl und F. Mahdjour-Hassan-Abadi, $[(C_6H_5)_4P] \infty^1 [[Cu_3I_4]]$ – die erste Verbindung mit einer Tetraederhelix als Bauelement. *Angew. Chem.* **1994**, 106(18), 1929–1931, auch: $[(C_6H_5)_4P] \infty^1 [[Cu_3I_4]]$ – *The First Compound with a Helical chain of Face-Sharing Tetrahedra as a Structural Element. Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33(18), 1841–1842.
- [394] C. Zheng, R. Hoffmann und D. R. Nelson, A Helical Face-Sharing Tetrahedron Chain with Irrational Twist, Stella Quadrangula, and Related Matters. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3784–3791.
- [395] J. F. Sadoc und N. Rivier, Boerdijk–Coxeter helix and biological helices as quasicrystals. *Mat. Sci. Eng.* **2000**, 294–296, 397–400.
- [396] E. A. Lord, Helical Structures: The Geometry of Protein Helices and Nanotubes. *Struct. Chem.* **2002**, 13(3/4), 305–314.
- [397] E. A. Lord und S. Ranganathan, The γ -brass structure and the Boerdijk–Coxeter helix. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 334&335, 121–125.
- [398] E. A. Lord und S. Ranganathan, Sphere packing, helices and the polytope $\{3, 3, 5\}$. *Eur. Phys. J. D* **2001**, 15, 335–343.
- [399] V. S. Kraposhin, Algebra and geometry of martensitic transformations in the iron alloys. *Met. Sci. Heat Treat.* **1994**, 36(7), 341–346.
- [400] V. S. Kraposhin, Golden section in the structure of metals. *Met. Sci. Heat Treat.* **2005**, 47(7–8), 351–358.
- [401] Y. Koyama, J. Yoshida, H. Hoshiya und Y. Nakamura, Striped-type superstructure in γ -brass alloys. *Phys. Rev. B* **1989**, 40(8), 5378–5386.
- [402] Y. Koyama, M. Hatano und M. Tanimura, Antiphase boundaries, inversion, and ferroelastic domains in the striped-type superstructure of γ -brass Cu–Al alloys. *Phys. Rev. B* **1996**, 53(17), 11 462–11 468.
- [403] Y. Yamada und S. Koh, On the triangular incommensurate phase in γ -brass. I. *J. Phys. F: Met. Phys.* **1988**, 18, 1371–1386.
- [404] C. Dong, The δ -Al₄Cu₉ phase as an approximant of quasicrystals. *Phil. Mag. A* **1996**, 73(6), 1519–1528.
- [405] S. Ranganathan, A. Subramaniam, A. P. Tsai und C. Dong, BCC Derivative Structures and their Relation to Rational Approximants to Quasicrystals. *Ferroelectrics* **2001**, 250, 201–206.
- [406] A. Kounis, *Strukturuntersuchung von ikosaedrischen Quasikristallen und deren Approximanten aus dem ternären System Zn–Mg–(Y, Er)*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2001**.
- [407] R. Sterzel, W. Assmus, A. Kounis, G. Miehe und H. Fuess, A cubic approximant in the Zn–Mg–Er alloy. *Phil. Mag. Lett.* **2000**, 80(4), 239–247.
- [408] R. Sterzel, E. Dahlmann, A. Langsdorf und W. Assmus, Preparation of Zn–Mg–rare earth quasicrystals and related crystalline phases. *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, 294–296, 124–126.
- [409] A. Kounis, G. Miehe, K. Saitoh, H. Fuess, R. Sterzel und W. Assmus, Structure of a Zn–Mg–Er cubic phase and its relation to icosahedral phases. *Phil. Mag. Lett.* **2001**, 81(6), 395–403.
- [410] R. Sterzel, C. Gross, A. Kounis, G. Miehe, H. Fuess, S. Reutzel, D. Holland-Moritz und W. Assmus, A new well-ordered simple icosahedral quasicrystalline phase in the Zn–Mg–Er system. *Phil. Mag. Lett.* **2002**, 82(8), 443–450.
- [411] H. Selke, U. Vogg und P. L. Ryder, Approximants of the icosahedral phase in as-cast Al₆₅Cu₂₀Cr₁₅. *Phil. Mag. B* **1992**, 65(3), 421–433.
- [412] L. E. Levine, J. C. Holzer, P. C. Gibbons und K. F. Kelton, Crystalline approximants to quasicrystalline Ti–Mn. *Phil. Mag. B* **1992**, 65(3), 435–462.
- [413] S. P. Ge und K. H. Kuo, Lattice Correspondence and Fivefold Twins of the Orthorhombic (2/1, 1/1) and (1/0, 2/1) Approximants in a Ga–Fe–Cu–Si Alloy. *Metallur. Mater. Trans. A* **1999**, 30, 697–705.

- [414] S. P. Ge und K. H. Kuo, Ordered γ -brass structures coexisting with the decagonal quasicrystal in a $\text{Ga}_{46}\text{Fe}_{23}\text{Cu}_{23}\text{Si}_8$ alloy. *J. Mater. Res.* **1999**, *14*(7), 2799–2805.
- [415] K. Schubert, A Two-Correlations Model for Brass-Like Phases. *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 1646–1654.
- [416] F. H. M. Zetterling, M. Dzugutov und S. Lidin, γ -Brass Crystallization In a Simple Monatomic Liquid. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2001**, *643*, K9.5.1–6.
- [417] F. Zetterling, *Phase Transformations in Computer Simulated Icosahedrally Ordered Phases*. Dissertation, Stockholm University (Royal Institute of Technology) **2003**.
- [418] M. Dzugutov, Glass formation in a simple monatomic liquid with icosahedral inherent local order. *Phys. Rev. A* **1992**, *46*(6), R2984–R2987.
- [419] M. Dzugutov, Formation of a Dodecagonal Quasicrystalline Phase in a Simple Monatomic Liquid. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*(19), 2924–2927.
- [420] J. Roth und A. R. Denton, Solid-phase structures of the Dzugutov pair potential. *Phys. Rev. E* **2000**, *61*(6), 6845–6856.
- [421] S. I. Simdyankin, S. N. Taraskin, M. Dzugutov und S. R. Elliot, Vibrational properties of the one-component σ phase. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*(5), 3223–3231.
- [422] M. Elenius, F. H. M. Zetterling, M. Dzugutov, D. C. Fredrickson und S. Lidin, Structural model for octagonal quasicrystals derived from octagonal symmetry elements arising in β -Mn crystallization of a simple monatomic liquid. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 144201–1–144201–10.
- [423] J. D. H. Donnay und D. Harker, A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *Am. Mineral.* **1937**, *22*(5), 446–467.
- [424] W. Kleber, Die Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur der Kristalle. *Die Naturwissenschaften* **1955**, *42*(7), 170–173.
- [425] H. Föllner, Strukturinformationen aus Habitus und Tracht von Kristallen. *Angew. Chem.* **1973**, *85*(14), 595–632, auch: *Structural Information from the Habit of Crystals. Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*(7), 528–534.
- [426] J. D. H. Donnay und G. Donnay, „Assemblage liaisons“ et structure cristalline. *Compt. Rend. Hebd. Seanc. Acad. Sci.* **1961**, *252*, 908–909.
- [427] J. D. H. Donnay und G. Donnay, Relationships between Crystal Structure and Crystal Morphology. *Ann. Rep. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington D.C.* **1961–1962**, 130–132.
- [428] J. D. H. Donnay und G. Donnay, Relationships between Crystal Structure and Crystal Morphology. *Ann. Rep. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington D.C.* **1960–1961**, 208–214.
- [429] P. Hartman und W. G. Perdok, An interpretation of the law of Donnay and Harker. *Am. Mineral.* **1956**, *41*(5–6), 449–459.
- [430] J. Prywer, Correlation between growth of high-index faces, relative growth rates and crystallographic structure of crystal. *Eur. Phys. J. B* **2002**, *25*, 61–68.
- [431] J. D. H. Donnay und D. Harker, Nouvelles tables d’extinctions pour les 230 groupes de recouvrements cristallographiques. *Le Naturaliste Canadien (Québec)* **1940**, *67*(2&3), 33–69.
- [432] W. Hornfeck, S. Thimmaiah, S. Lee und B. Harbrecht, Structure–Composition Relations for the Partly Disordered Hume-Rothery Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ ($0.31 \leq \delta \leq 0.58$). *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4616–4626.
- [433] G. A. Yurko, J. W. Barton und J. G. Parr, The Crystal Structure of Ti_2Ni . *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 909–911.
- [434] K. Hiraga, T. Ohsuna und K. Sugiyama, Atom clusters with icosahedral symmetry in cubic alloy phases related to icosahedral quasicrystals. *The Rigaku Journal* **1999**, *16*(1), 38–45.
- [435] B. K. Teo und N. J. A. Sloane, Magic Numbers in Polygonal and Polyhedral Clusters. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4545–4558.

- [436] S. Alvarez, Polyhedra in (inorganic) chemistry. *Dalton Trans.* **2005**, 2209–2233.
- [437] R. F. Berger, S. Lee, J. Johnson, B. Nebgen und A. C.-Y. So, Laves Phases, γ -Brass, and $2 \times 2 \times 2$ Superstructures: A New Class of Quasicrystal Approximants and the Suggestion of a New Quasicrystal. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*(22), 6627–6639.
- [438] V. Smetana, V. Babizhetskyy, G. V. Vajenine und A. Simon, Li_{26} -Cluster in der Verbindung $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$. *Angew. Chem.* **2006**, *118*(36), 6197–6200, auch: Li_{26} Clusters in the Compound $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*(36), 6051–6053.
- [439] S. Samson, A Method for the Determination of Complex Cubic Metal Structures and its Application to the Solution of the Structure of NaCd_2 . *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 491–495.
- [440] Q.-B. Yang, S. Andersson und L. Stenberg, An Alternative Description of the Structure of NaCd_2 . *Acta Cryst. B* **1987**, *43*, 14–16.
- [441] V. Y. Shevchenko, V. A. Blatov und G. D. Ilyushin, Intermetallic compounds of the NaCd_2 family perceived as assemblies of nanoclusters. *Struct. Chem.* **2009**, *20*(6), 975–982.
- [442] S. Samson, Complex Cubic A_6B Compounds. II. The Crystal Structure of Mg_6Pd . *Acta Cryst. B* **1972**, *28*, 936–945.
- [443] F. Bonhomme und K. Yvon, Cubic $\text{Mg}_{29}\text{Ir}_4$ crystallizing with an ordered variant of the Mg_6Pd -type structure. *J. Alloys Comp.* **1995**, *227*, L1–L3.
- [444] L. Westin und L.-E. Edshammar, The Crystal Structure of $\text{Ir}_7\text{Mg}_{44}$. *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3619–3626.
- [445] A. S. Koster und J. C. Schoone, Structure of the Cubic Iron–Zinc Phase $\text{Fe}_{22}\text{Zn}_{78}$. *Acta Cryst. B* **1981**, *37*, 1905–1907.
- [446] S. Lidin, M. Jacob und A.-K. Larsson, $(\text{Fe,Ni})\text{Zn}_{6.5}$, a Superstructure of γ -Brass. *Acta Cryst. C* **1994**, *50*, 340–342.
- [447] S. Samson und D. A. Hansen, Complex Cubic A_6B Compounds. I. The Crystal Structure of Mg_6Pd . *Acta Cryst. B* **1972**, *28*, 930–935.
- [448] T. Nash und W. Jeitschko, Niobium and Molybdenum Compounds with High Zinc Content: NbZn_3 , NbZn_{16} , and $\text{MoZn}_{20.44}$. *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 95–103.
- [449] S. Mahne und B. Harbrecht, $\text{Al}_{69}\text{Ta}_{39}$ – a new variant of a face-centered cubic giant cell structure. *J. Alloys Comp.* **1994**, *203*, 271–279.
- [450] M. L. Fornasini, B. Chabot und E. Parthé, The Crystal Structure of $\text{Sm}_{11}\text{Cd}_{45}$ with γ -Brass and α -Mn Clusters. *Acta Cryst. B* **1978**, *34*(7), 2093–2099.
- [451] L. Arnberg, A. Jonsson und S. Westman, The structure of the δ -phase in the copper–tin system. A phase of γ -brass type with an 18 Å superstructure. *Acta Chem. Scand.* **1976**, *30*(3), 187–192.
- [452] R. Nesper und H.-G. von Schnering, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, a Zintl as Well as a Hume-Rothery Phase. *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 48–57.
- [453] S. Thimmaiah, K. W. Richter, S. Lee und B. Harbrecht, γ_1 - $\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$ —a reappraisal of a γ -brass type complex alloy phase. *Solid State Sciences* **2003**, *5*(9), 1309–1317.
- [454] J. P. A. Makongo, Y. Prots, U. Burkhardt, R. Niewa, C. Kudla und G. Kreiner, A case study of complex metallic alloy phases: Structure and disorder phenomena of Mg - Pd compounds. *Phil. Mag.* **2006**, *86*(3–5), 427–433.
- [455] S. Andersson, An Alternative Description of the Structures of $\text{Rh}_7\text{Mg}_{44}$ and Mg_6Pd . *Acta Cryst. A* **1978**, *34*, 833–835.
- [456] H. Nyman und B. G. Hyde, The Related Structures of α -Mn, Sodalite, Sb_2Tl_7 , etc. *Acta Cryst. A* **1981**, *37*, 11–17.

- [457] E. E. Hellner, The Frameworks (Bauverbände) of the Cubic Structure Types, In: *Structure and Bonding: Structural Problems* (J. D. Dunitz and J. B. Goodenough and P. Hemmerich and J. A. Ibers and C. K. Jørgensen and J. B. Neilands and D. Reinen and R. J. P. Williams, Hrsg.), vol. 37. Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York **1979**, 61–140.
- [458] X-PREP (5.05)–Data Preparation & Reciprocal Space Exploration. Siemens Analytical X-ray Insts. **1996**.
- [459] A. S. Koster, L. R. Wolff und G. J. Visser, Structure of Copper-Indium Cu₇In₃. *Acta Cryst. B* **1980**, 36, 3094–3096.
- [460] S. Lidin, L. Stenberg und M. Elding-Pontén, The B8 type structure of Cu₇In₃. *J. Alloys Comp.* **1997**, 255, 221–226.
- [461] H. Iwanaga, M. Fujii, T. Hikita, M. Tanimoto und S. Takeuchi, Pentagonal-dodecahedral crystals of solution-grown K₂Mn₂(SO₄)₃. *J. Cryst. Growth* **1999**, 206, 93–98.
- [462] S. Thimmaiah und B. Harbrecht, Pt₂₉Zn₄₉, a complex defective AlB₂-type derivative structure. *J. Alloys Comp.* **2006**, 417, 45–49.
- [463] J.-F. Sadoc und R. Mosseri, *Geometrical Frustration*. Cambridge University Press, Cambridge – New York **1999**.
- [464] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien und C. B. Murray, Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature* **2006**, 439(5), 55–59.
- [465] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray und S. O'Brien, Structural Characterization of Self-Assembled Multifunctional Binary Nanoparticle Superlattices. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3620–3637.
- [466] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, S. O'Brien und C. B. Murray, Polymorphism in AB₁₃ Nanoparticle Superlattices: An example of Semiconductor–Metal Metamaterials. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8741–8747.
- [467] R. L. Graham, B. L. Rothschild und J. H. Spencer, *Ramsey Theory (Series in Discrete Mathematics and Optimization)*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2. Aufl. **1990**.
- [468] H. E. Troiani und M. Ahlers, The formation of an intermediate structure during the dezincification of β Cu–Zn alloys and its relevance for the martensitic transformation. *Mat. Sci. Eng.* **1999**, A273–275, 200–203.
- [469] Y. He und J. J. Jonas, Representation of orientation relationships in Rodrigues–Frank space for any two classes of lattice. *J. Appl. Cryst.* **2007**, 40, 559–569.
- [470] P. Villars und L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM International, Materials Park, Ohio 44073, 2. Aufl. **1996**, 4 Bände.
- [471] S. Westman, Phase Analysis at 660°C of the Gamma Region of the Copper-Aluminium System. *Acta Chem. Scand.* **1965**, 19, 2369–2372.
- [472] T. Lindahl, A. Pilotti und S. Westman, Rhombohedrally Distorted Gamma Phases in the Copper-Mercury and Chromium-Aluminium Systems. *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 748–752.
- [473] T. Lindahl und S. Westman, The Structure of the Rhombohedral Gamma Brass Like Phase in the Copper-Mercury System. *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 1181–1190.
- [474] I. of the Al-Cr γ range, B. Grushko und E. Kowalska-Strzęciwilk und B. Przepiórzyński und M. Surowiec. *J. Alloys Comp.* **2005**, 402, 98–104.
- [475] M. Palm, The Al-Cr-Fe system–Phases and phase equilibria in the Al-rich corner. *J. Alloys Comp.* **1997**, 252, 192–200.
- [476] V. Demange, J. Ghanbaja, F. Machizaud und J. M. Dubois, About γ -brass phases in the Al–Cr–Fe system and their relationships to quasicrystals and approximants. *Phil. Mag.* **2005**, 85(12), 1261–1272.
- [477] H.-J. Bernhardt und K. Schmetzler, Belendorffite, a new copper amalgam dimorphous with kolymite. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* **1992**, 2, 21–28.

- [478] M. van Sande, J. van Landuyt und S. Amelinckx, Direct Imaging of the Structure and Structural Defects of Rhombohedral γ -Brasses. *Phys. Stat. Sol. A* **1979**, 55, 41–49.
- [479] R. Herbst-Irmer und G. M. Sheldrick, Refinement of obverse/reverse twins. *Acta Cryst. B* **2002**, 58, 477–481.
- [480] M. Armbrüster, *Synthese, Struktur und Eigenschaften der Hume-Rothery-Phasen Pd₁₅Zn₅₄, Pd₂Zn₁₁ und (Pd_xPt_{1-x})_{2.4}Zn_{10.6}*. Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg **2001**.
- [481] O. Gourdon, Z. Izaola, L. Elcoro, V. Petricek und G. J. Miller, Zn_{1-x}Pd_x ($x = 0.14 - 0.24$): a missing link between intergrowth compounds and quasicrystal approximants. *Phil. Mag.* **2006**, 86(3–5), 419–425.
- [482] O. Gourdon und G. J. Miller, Intergrowth Compounds in the Zn-Rich Zn–Pd System: Toward 1D Quasicrystal Approximants. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1848–1856.
- [483] C. Allio, *Binäre, zinkreiche Phasen der Elemente Rhodium, Ruthenium und Osmium*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg **2010**.
- [484] H. Lind, M. Boström, V. Petřířek und S. Lidin, Structure of δ_1 -CoZn_{7.8}, an example of a phason pinning-unpinning transformation? *Acta Cryst. B* **2003**, 59, 720–729.
- [485] M. Conrad, *Tantalreiche Telluride*. Dissertation, Universität Dortmund **1997**.
- [486] M. Conrad und B. Harbrecht, IVth Eur. Conf. Solid State Chem. **1992**, dresden.
- [487] S. Kaskel und J. D. Corbett, Synthesis, Structure, and Bonding of A₅Cd₂Tl₁₁, A = Cs, Rb. Naked Pentagonal Antiprismatic Columns Centered by Cadmium. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3086–3091.
- [488] J. H. Conway und N. J. A. Sloane, *Sphere Packings, Lattices and Groups*. Springer, Berlin - Heidelberg - New York, 3. Aufl. **1999**.
- [489] I. Stewart, Falsche Fibonacci-Folgen. *Spektrum der Wissenschaft – Dossier: Mathematische Unterhaltungen II* **2003**, 2, 58–60.
- [490] O. Gourdon, D. Gout, D. J. Williams, T. Proffen, S. Hobbs und G. J. Miller, Atomic Distributions in the γ -Brass Structure of the Cu–Zn System: A Structural and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 251–260.
- [491] G. H. Jóhannesson, T. Bligaard, A. V. Ruban, H. L. Skriver, K. W. Jacobsen und J. K. Nørskov, Combined Electronic Structure and Evolutionary Search Approach to Materials Design. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88(25), 255 506–1–255 506–5.
- [492] D. R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton – London – New York – Washington, D.C., 81. Aufl. **2000–2001**.
- [493] K. Wagner, *Eine quantenchemische Untersuchung der Bindungsverhältnisse in ZnRh und ZnIr*. Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg **2007**.
- [494] B. A. Cook, J. L. Harringa, T. L. Lewis und A. M. Russell, A new class of ultra-hard materials based on AlMgB₁₄. *Scripta Mater.* **2000**, 42, 597–602.
- [495] C. Li und P. Wu, Correlation of Bulk Modulus and the Constituent Element Properties of Binary Intermetallic Compounds. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4642–4648.
- [496] Y. Cerenius und L. Dubrovinsky, Compressibility measurements on iridium. *J. Alloys. Comp.* **2000**, 306, 26–29.
- [497] H. Sachdev, Festkörper für Extrembedingungen – Hauptgruppenelement-Hartstoffe. *Nachr. Chem.* **2003**, 51, 911–916.
- [498] K. D. A. S. S. Sidhu und D. D. Zauberi, Neutron and X-ray Diffraction Study of LiRh. *Acta Cryst.* **1965**, 18, 906–907.
- [499] J. H. N. Van Vucht und K. H. J. Buschow, Note on the occurrence of intermetallic compounds in the lithium-palladium system. *J. Less-Common Met.* **1976**, 48, 345–347.

- [500] H. C. Donkersloot und J. H. N. Van Vucht, The crystal structure of IrLi, Ir₃Li and LiRh₃. *J. Less-Common Met.* **1976**, *50*, 279–282.
- [501] W. Bronger, B. Nacken und K. Ploog, Zur Synthese und Struktur von Li₂Pt und LiPt. *J. Less-Common Met.* **1975**, *43*, 143–146.
- [502] T. Bligaard, G. H. Jóhannesson, A. V. Ruban, H. L. Skriver, K. W. Jacobsen und J. K. Nørskov, Pareto-optimal alloys. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*(22), 4527–4529.
- [503] H. Boller und E. Parthé, The Transposition Structure of NbAs and of Similar Monophosphides and Arsenides of Niobium and Tantalum. *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 1095–1101.
- [504] W. Tremel, R. Hoffmann und J. Silvestre, Transitions between NiAs and MnP Type Phases: An Electronically Driven Distortion of Triangular (3^6) Nets. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5174–5187.
- [505] G. Örylgsson und B. Harbrecht, Structure, Properties, and Bonding of ZrTe (MnP Type), a Low-Symmetry, High-Temperature Modification of ZrTe (WC Type). *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4168–4173.
- [506] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen und R. Jongebreur, Magneto-Optical Properties of Metallic Ferromagnetic Materials. *J. Magn. Magn. Mat.* **1983**, *38*, 1–22.
- [507] N. Gross, G. Kotzyba, B. Künnen und W. Jeitschko, Binary Compounds of Rhodium and Zinc: RhZn, Rh₂Zn₁₁, and RhZn₁₃. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 155–163.
- [508] Z. H. Mai, L. Xu, N. Wang, K. H. Kuo, Z. C. Jin und G. Cheng, Effect of phason strain on the transition of an octagonal quasicrystal to a β -Mn-type structure. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*(18), 12 183–12 186.
- [509] T. J. Prior, D. Nguyen-Manh, V. J. Couper und P. D. Battle, Ferromagnetism in the beta-manganese structure: Fe_{1.5}Pd_{0.5}Mo₃N. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 2273–2281.
- [510] J. Hafner und D. Hobbs, Understanding the complex metallic element Mn. II. Geometric frustration in β -Mn, phase stability, and phase transitions. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 014 408–1–014 408–15.
- [511] A. Zunger, Systematization of the stable crystal structure of all AB-type binary compounds: A pseudopotential orbital-radii approach. *Phys. Rev. B* **1980**, *22*(12), 5839–5872.
- [512] G. M. Zatorska, V. V. Pavlyuk und V. M. Davydov, Phase equilibria and crystal structures of the compounds in the Zr–Li–{Ge,Pb} systems at 470 K. *J. Alloys Comp.* **2004**, *367*, 80–84.
- [513] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl. **2001**.
- [514] M. Kohout, A Measure of Electron Localizability. *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *97*, 651–658.
- [515] FIZ/NIST, FindIt - Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) **Version 1.4.1, 2005-2**, fachinformationszentrum, Karlsruhe und National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. 89 368 Einträge.
- [516] M. V. Akdeniz, A. O. Mekhrabov und M. K. Pehlivanoglu, Solidification behaviour of bulk glass-forming alloy systems. *J. Alloys Comp.* **2005**, *386*, 185–191.
- [517] H. D. Flack, Louis Pasteur's discovery of molecular chirality and spontaneous resolution in 1848, together with a complete review of his crystallographic and chemical work. *Acta Cryst. A* **2009**, *65*, 371–389.
- [518] R. T. Downs und R. M. Hazen, Chiral indices of crystalline surfaces as a measure of enantioselective potential. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *216*(2), 273–285.
- [519] R. M. Hazen, Chiral Crystal Faces of Common Rock-Forming Minerals, In: *Progress in Biological Chirality (G. Palyi, C. Zucchi und L. Caglioti, Hrsrg.)*. Elsevier, Oxford – New York **2004**, 137–151.
- [520] S. Haussühl, *Kristallgeometrie (Taschentext 64; Kristallographie)*. Verlag Chemie – Physik Verlag, Weinheim **1977**.
- [521] A. Janner, T. Rasing, P. Bennema und W. H. v.d. Linden, Identification of Satellite Faces on Single Crystals of the Incommensurate Structures Rb₂ZnBr₄ and Rb₂ZnCl₄. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*(21), 1700–1702.

- [522] B. Dam, A. Janner und J. D. H. Donnay, Incommensurate Morphology of Calaverite (AuTe₂) Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*(21), 2301–2304.
- [523] A. Janner und B. Dam, The Morphology of Calaverite (AuTe₂) from Data of 1931. Solution of an Old Problem of Rational Indices. *Acta Cryst. A* **1989**, *45*, 115–123.
- [524] K. Balzuweit, H. Meekes und P. Bennema, Morphology and crystal growth of pure calaverite. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1991**, *24*, 203–208.
- [525] M. Kremers, H. Meekes, P. Bennema, K. Balzuweit und M. A. Verheijen, A superspace description for the morphology of modulated crystals: An explanation for the occurrence of faces (*hklm*). *Phil. Mag. B* **1994**, *69*(1), 69–82.
- [526] T. Janssen, A. Janner und P. Bennema, On the morphology of quasicrystals. *Phil. Mag. B* **1989**, *59*(2), 233–242.
- [527] K. Chattopadhyay, Growth and morphology of quasicrystals. *Phase Transitions* **1993**, *44*, 69–79.
- [528] T. G. A. Heijmen, M. Kremers und H. Meekes, A superspace description for the morphology of quasicrystals. I. The fibonacci chain of atoms. *Phil. Mag. B* **1995**, *71*(6), 1083–1100.
- [529] B. S. Hickman, The Formation of Omega Phase in Titanium and Zirconium Alloys: A Review. *J. Mat. Sci.* **1969**, *4*, 554–563.
- [530] F. A. Sadi und C. Servant, Investigation of the ω -phase precipitation in the 0.506 at.% Ti–0.129 at.% Nb–0.365 at.% Al alloy by transmission electron microscopy and anomalous small-angle X-ray scattering. *Phil. Mag. A* **2000**, *80*(3), 639–658.
- [531] M. M. Talianker, The athermal $\alpha \rightarrow \omega$ transformation in Zr–2 at % Nb alloy. *J. Mat. Sci.* **1982**, *17*, 3097–3100.
- [532] S. K. Sikka, Y. K. Vohra und R. Chidambaram, Omega Phase in Materials. *Prog. Mat. Sci.* **1982**, *27*, 245–310.
- [533] L. Delaey, A. J. Perkins und T. B. Massalski, Review: on the structure and microstructure of quenched beta-brass type alloys. *J. Mat. Sci.* **1972**, *7*, 1197–1215.
- [534] J. Lenz und K. Schubert, Über einige Leerstellen- und Stapelvarianten der Beta-Messing Strukturfamilie. *Z. Metallkde.* **1971**, *62*(11), 810–816.
- [535] G. B. Grad, P. Blaha, J. Luitz, K. Schwarz, A. Fernández Guillermet und S. J. Sferco, Electronic structure and chemical bonding effects upon the bcc to Ω phase transition: *Ab initio* study of Y, Zr, Nb, and Mo. *Phys. Rev. B* **2000-I**, *62*(19), 12743–12753.
- [536] S. Andersson, Structural and geometrical relations between α - and β -titanium, the ω -alloy phases, δ -titanium oxide and titanium monoxide. *Arkiv Kemi* **1960**, *15*(21), 247–252.
- [537] J. M. Sanchez und D. de Fontaine, Structural Model for the ω -Phase Transformation. *J. Appl. Cryst.* **1977**, *10*, 220–227.
- [538] B. Borie, S. L. Sass und A. Andreassen, The Short-Range Structure of Ti and Zr B.C.C. Solid Solutions containing the ω -Phase. I. General Diffraction Theory and Development of Computational Techniques. *Acta Cryst. A* **1973**, *29*, 585–594.
- [539] B. Borie, S. L. Sass und A. Andreassen, The Short-Range Structure of Ti and Zr B.C.C. Solid Solutions containing the ω -Phase. II. Solution of the Structure Determination. *Acta Cryst. A* **1973**, *29*, 594–602.
- [540] R. Pynn, The structure of the diffuse omega phase observed in Zr and Ti alloys. *J. Phys. F: Metal Phys.* **1978**, *8*(1), 1–13.
- [541] B. Horowitz, J. L. Murray und J. A. Krumhansl, Stacking solitons in ω -phase systems and quasielastic scattering. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*(7), 3549–3558.
- [542] E. V. Shalaeva und A. F. Prekul, Structural State of β -Solid Solution in Quenched Quasicrystal-Forming Alloys of Al₆₁Cu₂₆Fe₁₃. *Phys. Stat. Sol. A* **2000**, *180*, 411–425.

- [543] E. Sukeдай, H. Hashimoto und M. Tomita, Investigation of omega-phase in Ti–Mo alloys by high resolution electron microscopy, image processing and dark-field methods. *Phil. Mag. A* **1991**, 64(6), 1201–1208.
- [544] N. V. Chandra Shekar, N. Subramanian, N. R. Sanjay Kumar und P. C. Sahu, Phase transformation in CeGa₂ under high pressure. *Phys. Stat. Sol. B* **2004**, 241(13), 2893–2897.
- [545] Y. K. Vohra, S. K. Sikka und R. Chidambaram, Electronic structure of omega phase of titanium and zirconium. *J. Phys. F: Metal Phys.* **1979**, 9(9), 1771–1782.
- [546] D. Nguyen-Manh, D. G. Pettifor, G. shao, A. P. Miodownik und A. Pasturel, Metastability of the ω -phase in transition-metal aluminides: first principles structural predictions. *Phil. Mag. A* **1996**, 74(6), 1385–1397.
- [547] C. Stassis, J. Zarestky und N. Wakabayashi, Lattice Dynamics of bcc Zirconium. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 41(25), 1726–1729.
- [548] J. Roth, ω -phase and solitary waves induced by shock compression of bcc crystals. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 014 126–1–014 126–12.
- [549] J. Roth, Atomistic Simulation of Shock Waves: From Simple Crystals to Complex Quasicrystals **2005**.
- [550] W. B. Pearson, The stability of metallic phases and structures: phases with the AlB₂ and related structures. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1979**, 365, 523–535.
- [551] D. of novel method for measuring optical activity of solids und its applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1997** **71–72**, 403–425.
- [552] D. Steinborn, *Symmetrie und Struktur in der Chemie*. VCH, Weinheim - New York - Basel - Cambridge - Tokyo, 1. Aufl. **1993**.
- [553] S. Y. Piao, L. Palatinus und S. Lidin, All the Disorder Mechanisms in the 13 : 58 Phases Come Together. Out of the Modulated Confusion Rises the Remarkable Phase Ce_{12.60}Cd_{58.68(2)}. *Inorg. Chem.* **2008**, 47(3), 1079–1086.
- [554] W. Fischer und E. Koch, On the Equivalence of Point Configurations due to Euclidean Normalizers (Cheshire Groups) of Space Groups. *Acta Cryst.* **1983**, A39, 907–915.
- [555] E. Koch, The Implications of Normalizers on Group-Subgroup Relations Between Space Groups. *Acta Cryst. A* **1984**, 40, 593–600.
- [556] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography – Volume A: Space Group Symmetry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Boston - London, 5. überarb. Aufl. **2002**.
- [557] U. Müller und A. Brelle, Über isomorphe Untergruppen von Raumgruppen der Kristallklassen 4, $\bar{4}$, 4/m, 3, $\bar{3}$, 6, $\bar{6}$ und 6/m. *Acta. Cryst.* **1995**, A51, 300–304.
- [558] H. Wondratschek und U. Müller (Hrsg.), *International Tables for Crystallography – Volume A1: Symmetry relations between space groups*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Boston - London, 1. Aufl. **2004**.
- [559] N. J. A. Sloane, The On-Line Encyclopedia of Integer Sequences **2007**, www.research.att.com/~njas/sequences/ (Abfrage am 4.4.2010).
- [560] J. U. Marshall, The Lösschian Numbers As a Problem in Number Theory. *Geographical Analysis* **1975**, 7, 421–426.
- [561] K. Niizeki, Special points of (2 + 1)-reducible quasilattices in three dimensions. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1990**, 23, 4569–4580.
- [562] J. H. Conway und D. A. Smith, *On Quaternions and Octonions – Their Geometry, Arithmetic and Symmetry*. A K Peters, Ltd., Wellesley, MA, USA, 3. Aufl. **2005**.
- [563] D. E. Knuth, *The art of computer programming*. Addison–Wesley, Reading, MA, USA, 3. Aufl. **1998**, volume 2 – Seminumerical Algorithms; Chapter 3 – Random Numbers.
- [564] D. Y. Downham und F. D. K. Roberts, Multiplicative congruential pseudo-random number generators. *Comput. J.* **1967**, 10(1), 74–77.

- [565] P. L'Ecuyer, Tables of linear congruential generators of different sizes and good lattice structure. *Math. Comput.* **1999**, *68*(225), 249–260.
- [566] W. A. Beyer, R. B. Roof und D. Williamson, The Lattice Structure of Multiplicative Congruential Pseudo-Random Vectors. *Math. Comput.* **1971**, *25*(114), 345–363.
- [567] B. D. Ripley, The lattice structure of pseudo-random number generators. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1983**, *389*, 197–204.
- [568] G. Marsaglia, Random numbers fall mainly in the planes. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1968**, *61*, 25–28.
- [569] G. Marsaglia, Regularities in Congruential Random Number Generators. *Numer. Math.* **1970**, *16*, 8–10.
- [570] L. Afflerbach, The sub-lattice structure of linear congruential random number generators. *Manuscripta Math.* **1986**, *55*, 455–465.
- [571] J. S. Rutherford, Some algebraic properties of crystallographic sublattices. *Acta Cryst. A* **2006**, *62*, 93–97.
- [572] A. L. Loeb, A Binary Algebra Describing Crystal Structures with Closely-Packed Anions. *Acta Cryst.* **1958**, *11*, 469–476.
- [573] I. L. Morris und A. L. Loeb, A Binary Algebra Describing Crystal Structures with Closely-Packed Anions. Part II: A Common System of Reference for Cubic and Hexagonal Structures. *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 434–443.
- [574] A. L. Loeb, A Modular Algebra for the Description of Crystal Structures. *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 219–226.
- [575] A. L. Loeb, The Subdivision of the Hexagonal Net and the Systematic Generation of Crystal Structures. *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 179–182.
- [576] J. C. A. Boeyens und D. C. Levendis, *Number Theory and the Periodicity of Matter*. Springer, Berlin – Heidelberg – New York, 1. Aufl. **2008**.
- [577] A. Ash und R. Gross, *Fearless Symmetry – Exposing the Hidden Patterns of Numbers*. Princeton University Press, Princeton – Woodstock, 1. Aufl. **2006**.
- [578] W. Hornfeck und B. Harbrecht, Multiplicative congruential generators, their lattice structure, its relation to lattice–sublattice transformations and applications in crystallography. *Acta Cryst. A* **2009**, *65*, 532–542.
- [579] U. Burkhardt, V. Gurin, F. Haarmann, H. Borrmann, W. Schnelle, A. Yaresko und Y. Grin, On the electronic and structural properties of aluminum diboride $\text{Al}_{0.9}\text{B}_2$. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 389–394.
- [580] H. Grimmer, Coincidence-Site Lattices. *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 783–785.
- [581] M. A. Fortes, N -Dimensional Coincidence-Site-Lattice Theory. *Acta Cryst. A* **1983**, *39*, 351–357.
- [582] M. Baake, Solution of the coincidence problem in dimensions $d \leq 4$, In: *The Mathematics of Long-Range Aperiodic Order* (R. V. Moody, Hrsg.). Kluwer, Dordrecht **1997**, 9–44, auch als preprint unter <http://arXiv.org:arXiv:math/0605222v1> (Abfrage am 4.4.2010).
- [583] M. O. Figueiredo, Tessellations and Plane Symmetry Groups as Applied to the Derivation of Closest-Packed Binary Layers. *Acta Cryst. A* **1973**, *29*, 234–243.
- [584] M. Baake und U. Grimm, Multiple planar coincidences with N -fold symmetry. *Z. Krist.* **2006**, *221*(8), 571–581.
- [585] P. Zeiner, Symmetries of coincidence site lattices of cubic lattices. *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 915–925.
- [586] H. Grimmer, Systematic Determination of Coincidence Orientations for all Hexagonal Lattices with Axial Ratio c/a in a Given Interval. *Acta Cryst. A* **1989**, *45*, 320–325.
- [587] H. Grimmer, Determination of all misorientations of tetragonal lattices with low multiplicity; connection with Mallard's rule of twinning. *Acta Cryst. A* **2003**, *59*, 287–296.
- [588] P. A. B. Pleasants, M. Baake und J. Roth, Planar coincidences for N -fold symmetry. *J. Math. Phys.* **1996**, *37*(2), 1029–1058.

- [589] R. Bucksch, The Construction of Orthogonal Supercells of an Arbitrary Lattice. *J. Appl. Cryst.* **1973**, *6*, 400–407.
- [590] S. Ranganathan, A. K. Srivastava und E. A. Lord, Coincidence-site lattices as rational approximants to irrational twins. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 7696–7703.
- [591] E. A. Lord, Coincidence sites for rational lattices. *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 705–715.
- [592] S. Hagège, Near-Coincidence Orientations in Hexagonal Materials: from a Unified Twin Approach to a Quasiperiodic Description. *Acta Cryst. A* **1991**, *47*, 119–127.
- [593] H. Grimmer und K. Kunze, Twinning by reticular pseudo-merohedry in trigonal, tetragonal and hexagonal crystals. *Acta Cryst. A* **2004**, *60*, 220–232.
- [594] B. Constant und P. J. Shlichta, Variations in abundance of known crystalline compounds as a function of lattice constants. *Acta Cryst. A* **2003**, *59*, 281–282.
- [595] J. F. Nicholas, The Simplicity of Miller–Bravais Indexing. *Acta Cryst.* **1966**, *21*, 880–881.
- [596] D. C. Hofmann und V. A. Lubarda, New method for determining hexagonal direction indices and their relationship to crystallographic directions. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 23–28.
- [597] D. Schwarzenbach, Note on Bravais–Miller indices. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 1270–1271.
- [598] S. Ranganathan, E. A. Lord, N. K. Mukhopadhyay und A. Singh, A symmetrical indexing scheme for decagonal quasicrystals analogous to Miller-Bravais indexing of hexagonal crystals. *Acta Cryst. A* **2007**, *63*, 1–10.
- [599] P. T. Davies, A four-dimensional view of some cubic lattices. *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 673–674.
- [600] R. Bucksch, The Compatibility of Primitive Zonal Nets with Cubic, Tetragonal, Hexagonal and Rhombohedral Lattices. *J. Appl. Cryst.* **1974**, *7*, 78–82.
- [601] A. Janner, Higher-dimensional point groups in superspace crystallography. *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 280–283.
- [602] A. Janner, Crystallographic structural organization of human rhinovirus serotype 16, 14, 3, 2 and 1A. *Acta Cryst. A* **2006**, *62*, 270–286.
- [603] A. Janner, Towards a classification of icosahedral viruses in terms of indexed polyhedra. *Acta Cryst. A* **2006**, *62*, 319–330.
- [604] A. Janner, Mysterious crystallography - From Snow Flake to Virus, In: *Models, mysteries and magic of molecules* (J. C. A. Boeyens and J. F. Ogilvie, Hrsg.). Springer, Dordrecht, 1. Aufl. **2008**, 233–254.
- [605] S. Lidin, Superstructure Ordering of Intermetallics: B8 Structures in the Pseudo-Cubic Regime. *Acta Cryst. B* **1998**, *54*, 97–108.
- [606] S. Ranganathan, A. Singh und A. P. Tsai, Frank’s ‘cubic’ hexagonal phase: an intermetallic cluster compound as an example. *Phil. Mag. Lett.* **2002**, *82*(1), 13–19.
- [607] A. Subramaniam, Vacancy ordered phases in Al–Cu–Ni as quasiperiodic superlattice approximants. *Phil. Mag.* **2003**, *83*(6), 667–675.
- [608] E. A. Lord, S. Ranganathan und A. Subramaniam, Stacking sequences and symmetry properties of trigonal vacancy-ordered phases (τ phases). *Phil. Mag. A* **2002**, *82*(2), 255–268.
- [609] M. O. Zacate und G. S. Collins, Composition-driven changes in lattice sites occupied by indium solutes in Ni_2Al_3 phases. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 024202–1–024202–17.
- [610] A. Singh, E. Abe und A. P. Tsai, A hexagonal phase related to quasicrystalline phases in Zn–Mg–rare-earth system. *Phil. Mag. Lett.* **1998**, *77*(2), 95–103.
- [611] B. G. Hyde und S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*. John Wiley & Sons, New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapur **1989**.

- [612] S. Lidin, T. Popp, M. Somer und H. G. von Schnering, Verallgemeinerte Edshammar-Polyeder zur Beschreibung einer Familie von Festkörperstrukturen. *Angew. Chem.* **1992**, *104*(7), 936–939, auch: *Generalized Edshammar Polyhedra for the Description of a Family of Solid-State Structures. Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*(7), 924–927.
- [613] L. Stenberg, R. Sjövall und S. Lidin, On the Compound Coordination Polyhedron in MnAl_6 and Fe_2Al_5 . *J. Solid State Chem.* **1996**, *124*, 65–68.
- [614] C. Rocanière, J. P. Laval, P. Dehaut, B. Gaudreau, A. Chotard und E. Suard, Structural study of $(\text{U}_{0.90}\text{Ce}_{0.10})_4\text{O}_{9-\delta}$, an anion-excess fluorite superstructure of $\text{U}_4\text{O}_{9-\delta}$ type. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1758–1767.
- [615] A. Schnepf und C. Schenk, $\text{Na}_6[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_8] \cdot 18 \text{ THF}$: Ein Zentaurypolyeder aus Germaniumatomen. *Angew. Chem.* **2006**, *118*(32), 5499–5502, auch: $\text{Na}_6[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_8] \cdot 18 \text{ THF}$: A Centaur Polyhedron of Germanium Atoms. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*(32), 5373–5376.
- [616] N. W. Johnson, Convex polyhedra with regular faces. *Can. J. Math.* **1966**, *18*, 169–200.
- [617] R. Lux, *Intermetallische Verbindungen mit hochschmelzenden Übergangsmetallen und niedragschmelzenden Metallen*. Dissertation, Universität Freiburg **2004**.
- [618] J. McNeill, Johnson Solid Near Misses. <http://www.orchidpalms.com/polyhedra/acrohedra/nearmiss/jsmn.htm> (Abfrage am 4.4.2010).
- [619] D. B. Miracle, E. A. Lord und S. Ranganathan, Candidate Atomic Cluster Configurations in Metallic Glass Structures. *Mater. Transactions.* **2006**, *47*(7), 1737–1742.
- [620] A. F. Wells, *Three-dimensional nets and polyhedra*. John Wiley & Sons, New York – London – Sydney – Toronto **1977**.
- [621] J. Clark und D. A. Holton, *Graphentheorie – Grundlagen und Anwendungen*. Spektrum, Heidelberg – Berlin – Oxford, 1. Aufl. **1994**.
- [622] A. F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. Part 1. *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 535–544, siehe auch: Corrigendum *Acta Cryst.* **1955**, *8*, 596.
- [623] A. F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. Part 2. *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 545–554.
- [624] A. F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. Part 3. *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 842–848.
- [625] A. F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. Part 4. *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 849–853.
- [626] A. F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. Part 5. *Acta Cryst.* **1955**, *8*, 32–36, siehe auch: Corrigendum *Acta Cryst.* **1955**, *8*, 596.
- [627] A. F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. Part 6. *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 23–28.
- [628] A. F. Wells und R. R. Sharpe, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. VII. On Three-Dimensional Polyhedra and Networks. *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 857–871.
- [629] A. F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. VIII. *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 894–900.
- [630] A. F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. IX. Some Properties of Plane Nets. *Acta Cryst. B* **1968**, *24*, 50–57.
- [631] A. F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. X. Further Study of Three-Dimensional Polyhedra. *Acta Cryst. B* **1969**, *25*, 1711–1719.
- [632] A. F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. XI. Further Study of 3-Dimensional 3-Connected Nets. *Acta Cryst. B* **1972**, *28*, 711–713.
- [633] A. F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. XII. Review of Structures Based on Three-Dimensional 3-Connected Nets. *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 2619–2626.
- [634] M. O’Keeffe und B. G. Hyde, Plane nets in crystal chemistry. *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, Math. Phys. Sci.* **1980**, *295*(1417), 553–618.

- [635] M. Deza, P. W. Fowler, M. Shtogrin und K. Vietze, Pentaheptite Modifications of the Graphite Sheet. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2000**, *40*, 1325–1332.
- [636] B. Grünbaum und G. C. Shephard, *Tilings and patterns*. W. H. Freeman and Company, New York, 1. Aufl. **1987**.
- [637] K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann und A. T. Balaban, 3,4-Connected Carbon Nets: Through-Space and Through-Bond Interactions in the Solid State. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6742–6751.
- [638] M. J. Bucknum und R. Hoffmann, A Hypothetical Dense 3,4-Connected Carbon Net and related B₂C and CN₂ Nets Built from 1,4-Cyclohexanoid Units. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11 456–11 464.
- [639] M. J. Bucknum und E. A. Castro, Spiroconjugation in 1-, 2-, and 3-dimensions: The foundations of a spiro quantum chemistry. *J. Math. Chem.* **2004**, *36*(4), 381–408.
- [640] M. J. Bucknum und E. A. Castro, Hexagonite: A hypothetical organic zeolite. *J. Math. Chem.* **2006**, *39*(3/4), 611–627.
- [641] H. S. M. Coxeter, Self-Dual configurations and regular graphs. *Bull. Amer. Math. Soc.* **1950**, *56*(5), 413–455.
- [642] H. S. M. Coxeter, *introduction to GEOMETRY*. John Wiley & Sons, New York – London, 3. Aufl. **1963**, deutsch als: Unvergängliche Geometrie. Birkhäuser Verlag, Basel – Stuttgart, **1963**.
- [643] H. S. M. Coxeter und W. O. J. Moser, *Generators and relations for discrete groups (Ergebnisse der Mathematik und ihrer Grenzgebiete. Reihe: Gruppentheorie, Band 14)*. Springer Verlag, Berlin – Göttingen – Heidelberg – New York, 2. Aufl. **1965**.
- [644] P. C. Burns, A new complex sheet of uranyl polyhedra in the structure of wölsendorfite. *Am. Miner.* **1999**, *84*, 1661–1673.
- [645] D. Semwogerere und M. F. Schatz, Evolution of Hexagonal Patterns from Controlled Initial Conditions in a Bénard-Marangoni Convection Experiment. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*(5), 054 501–1–054 501–4.
- [646] A. A. Golovin und A. A. Nepomnyashchy, Disclinations in square and hexagonal patterns. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 056 202–1–056 202–7.
- [647] A. T. Balaban, T. G. Schmalz, H. Zhu und D. J. Klein, Generalizations of the Stone–Wales rearrangement for cage compounds, including fullerenes. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *363*, 291–301.
- [648] V. H. Crespi, L. X. Benedict, M. L. Cohen und S. G. Louie, Prediction of a pure-carbon planar covalent metal. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*(20), R13 303–R13 305.
- [649] P. Lambin und L. P. Biró, Structural properties of Hackelite nanotubes. *New J. Phys.* **2003**, *5*, 141.1–141.14, <http://www.njp.org/> (Abfrage am 4.4.2010).
- [650] H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J.-C. Charlier und P. M. Ajayan, New Metallic Allotropes of Planar and Tubular Carbon. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*(8), 1716–1719.
- [651] E. C. Kirby, On the Partially Random Generation of Fullerenes. *Croat. Chem. Acta* **2000**, *73*(4), 983–991.
- [652] X. Ren, K. Otsuka und M. Kogachi, Do „constitutional vacancies“ in intermetallic compounds exist? *Scripta Mat.* **1999**, *41*(9), 907–913.
- [653] D. Watkin, U_{equiv} : its past, present and future. *Acta Cryst. B* **2000**, *56*, 747–749.
- [654] S. J. Chung, T. Hahn und W. E. Klee, Nomenclature and Generation of Three-Periodic Nets: the Vector Method. *Acta Cryst. A* **1984**, *40*, 42–50.
- [655] O. Delgado-Friedrichs und M. O’Keeffe, Crystal nets as graphs: Terminology and definitions. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2480–2485.
- [656] O. Delgado-Friedrichs, M. D. Foster, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, M. M. J. Treacy und O. M. Yaghi, What do we know about three-periodic nets? *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2533–2554.
- [657] J.-G. Eon, Infinite geodesic paths and fibers, new topological invariants in periodic graphs. *Acta Cryst. A* **2007**, *63*, 53–65.

- [658] O. Delgado Friedrichs, A. W. M. Dress, D. H. Huson, J. Klinowski und A. L. Mackay, Systematic enumeration of crystalline networks. *Nature* **1999**, *400*, 644–647.
- [659] W. E. Klee, Crystallographic nets and their quotient graphs. *Cryst. Res. Technol.* **2004**, *39*(11), 959–968.
- [660] M. Senechal, Tiling the Torus and Other Space Forms. *Discrete Comput. Geom.* **1988**, *3*, 55–72.
- [661] D. Marušić und T. Pisanski, Symmetries of Hexagonal Molecular Graphs on the Torus. *Croat. Chem. Acta* **2000**, *73*(4), 969–981.
- [662] L. S. Levitov, Why only Quadratic Irrationalities are Observed in Quasi-Crystals? *Europhys. Lett.* **1988**, *6*(6), 517–522.
- [663] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main – Thun, 4. überarb. und erw. Aufl. **1999**.
- [664] R. Penrose, The rôle of Aesthetics in pure and applied mathematical research. *Bull. Inst. Math. Appl.* **1974**, *10*(7/8), 266–271.
- [665] R. Penrose, Pentaplexity – A Class of Non-Periodic Tilings of the Plane. *Math. Intell.* **1979**, *2*, 32–37, reproduktion des erstmals in *Eureka* **1978**, *39*, 16–22 veröffentlichten Artikels.
- [666] P. Stämpfli, A Dodecagonal Quasiperiodic Lattice in Two Dimensions. *Helv. Phys. Acta* **1986**, *59*, 1260–1263.
- [667] P. Engel, Zur Eindeutigkeit der Kristallstrukturanalyse. *Chimia* **1979**, *33*(9), 317–324.
- [668] L. Pauling und M. D. Shappell, The crystal structure of bixbyite and the C-modification of the sesquioxides. *Z. Kristallogr.* **1930**, *75*, 128–142.
- [669] A. L. Patterson, Ambiguities in the X-Ray Analysis of Crystal Structures. *Phys. Rev.* **1944**, *65*(5–6), 195–201.
- [670] L. Bru, M. Cubero und J. Garrido, Homometric Diffraction Gratings. *Proc. Phys. Soc. B* **1952**, *65*(4), 255–256.
- [671] E. Zobetz, Homometrische kubische Punktconfigurationen. *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 177–199.
- [672] E. Zobetz, Homometrische Punktmengen in Ebenengruppen. *Z. Kristallogr.* **1993**, *207*, 209–222.
- [673] E. Zobetz, Homometric Polytypes. *Cryst. Res. Technol.* **1994**, *29*(3), 379–385.
- [674] K. Fichtner, Homometric Polytypes in Cadmium Iodide. *Acta Cryst. A* **1986**, *42*, 98–101.
- [675] M. Baake, Some questions of crystallography I'd like to see answered. *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 393–394.
- [676] P. J. Heaney und D. R. Veblen, Observations of the α - β phase transition in quartz: A review of imaging and diffraction studies and some new results. *American Mineralogist* **1991**, *76*, 1018–1032.
- [677] N. Hunt, R. Jardine und P. Bartlett, Superlattice formation in mixtures of hard-sphere colloids. *Phys. Rev. E* **2000**, *62*(1), 900–913.
- [678] K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens und A. van Blaaderen, Layer-by-Layer Growth of Binary Colloidal Crystals. *Science* **2002**, *296*, 106–109.
- [679] F. X. Redl, K.-S. Cho, C. B. Murray und S. O. O'Brien, Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots. *Nature* **2003**, *423*, 968–971.
- [680] A. K. Sra, T. D. Ewers, Q. Xu, H. Zandbergen und R. E. Schaak, One-pot synthesis of bi-disperse FePt nanoparticles and size-selective self-assembly into AB₂, AB₅, and AB₁₃ superlattices. *Chem. Commun.* **2006**, 750–752.
- [681] W. B. Pearson, The Geometrical Factor in the Crystal Chemistry of Metals: Near-Neighbour Diagrams. *Acta Cryst. B* **1968**, *24*, 1415–1422.

- [682] G. B. Grad, J. J. Pieres, A. Fernández Guillermet, G. J. Cuello, J. R. Granada und R. E. Mayer, Systematics of lattice parameters and bonding distances of the omega phase in Zr–Nb alloys. *Physica B* **1995**, 213&214, 433–435.
- [683] O. Olofsson, The Crystal Structure of Cu₃P. *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 2777–2787.
- [684] J. P. Goral und L. Eyring, The Gold-Indium Thin Film System: A High Resolution Electron Microscopy Study. *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 63–72.
- [685] D. L. D. Caspar und A. Klug, Physical Principles in the Construction of Regular Viruses. *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **1962**, 27, 1–24.
- [686] S. Yang und J. M. Phillips, Geometric and electronic structure of commensurate 4Ar/Ag(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R19.1° by density functional theory. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 235 408–1–235 408–7.
- [687] J. F. Zhu, H. Ellmer, H. Malissa, T. Brandstetter, D. Semrad und P. Zeppenfeld, Low-temperature phases of Xe on Pd(111). *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 045 406–1–045 406–9.
- [688] M. Foss, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, E. Findeisen, T. Buslaps, R. L. Johnson und F. Besenbacher, Sulfur induced Cu₄ tetramers on Cu(111). *Surf. Sci.* **1997**, 388, 5–14.
- [689] L. Ruan, I. Steensgard, F. Besenbacher und E. Lægsgaard, A scanning tunneling microscopy study of the interaction of S with the Cu(111) surface. *Ultramicroscopy* **1992**, 42–44, 498–504.
- [690] G. S. Leatherman und R. D. Diehl, Phase diagrams and rotated incommensurate phases of K, Rb, and Cs adsorbed on Ag(111). *Phys. Rev. B* **1996**, 53(8), 4939–4946.
- [691] Z. P. Hu, N. J. Wu und A. Ignatiev, Cesium adsorption on graphite (0001) surface: The phase diagram. *Phys. Rev. B* **1986**, 33(11), 7683–7687.
- [692] V. G. Kotlyar, A. A. Saranin, A. V. Zotov, T. V. Kasyanova, E. N. Chukurov, I. V. Pisarenko und V. G. Lifshits, Atomic structure of the Al/Si(111) phases studied using STM and total-energy calculations. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2005**, 3, 55–62.
- [693] A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Kishida, Y. Murata, S. Honda, M. Katayama, K. Oura, D. V. Gruznev, A. Visikovskiy und H. Tochihara, Reversible phase transitions in the pseudomorphic $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -hex In layer on Si(111). *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 035 436–1–035 436–7.
- [694] J. Schoiswohl, S. Surnev, M. Sock, S. Eck, M. G. Ramsey, F. P. Netzer und G. Kresse, Reduction of vanadium-oxide monolayer structures. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 165 437–1–165 437–8.
- [695] R. Wang, H. Taub, H. Shechter, R. Brener, J. Suzanne und F. Y. Hansen, Orientational ordering of commensurate Fe(CO)₅ monolayers on graphite. *Phys. Rev. B* **1983**, 27(9), 5864–5867.
- [696] J. Inukai, M. Wakisaka, M. Yamagishi und K. Itaya, Adlayer of Hydroquinone on Pt(111) in Solution and in a Vacuum Studied by STM and LEED. *Langmuir* **2004**, 20, 7507–7511.
- [697] J. Inukai, M. Wakisaka und K. Itaya, An STM study on the growth process of vapor-deposited hydroquinone adlayers on Rh(111) and Pt(111). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 399, 373–377.
- [698] L. Zhang, J. van Ek und U. Diebold, Highly ordered nanoscale surface alloy formed through Cr-induced Pt(111) reconstruction. *Phys. Rev. B* **1998**, 57(8), R4285–R4288.
- [699] R. A. Bennett, C. L. Pang, N. Perkins, R. D. Smith, P. Morrall, R. I. Kvon und M. Bowker, Surface Structures in the SMSI State; Pd on (1 × 2) Reconstructed TiO₂(110). *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4688–4696.
- [700] B. C. Russell und M. R. Castell, ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) R13.9° and ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R19.1° reconstructions of the polar SrTiO₃ (111) surface. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 155 433–1–155 433–7.
- [701] J. B. Litteer, B.-H. Chen, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, H. L. Ju und R. L. Greene, Synthesis and Magnetic and Transport Properties of Sr₆V₉S₂₂O₂: “AM₂S₅” Phases Revisited. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 458–462.

- [702] O. Gourdon, M. Evain, S. Jobic, R. Bree, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, B. Corraze und O. Chauvet, On the Origin of the $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Superstructure and the Anomalous Magnetic and Transport Properties of the Layered compound $\text{Sr}_6\text{V}_9\text{S}_{22}\text{O}_2$. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2898–2904.
- [703] A. Spijkerman, J. L. de Boer, A. Meetsma, G. A. Wiegers und S. van Smaalen, X-ray crystal-structure refinement of the nearly commensurate phase of $1T\text{-TaS}_2$ in (3+2)-dimensional superspace. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*(21), 13 757–13 767.
- [704] H. Takeda und J. D. H. Donnay, Compound tessellations in crystal structures. *Acta Cryst.* **1965**, *19*, 474–476.
- [705] E. T. Lance-Gómez, J. M. Haschke, W. Butler und D. R. Peacor, The Crystal Structure of $\text{La}_7(\text{OH})_{18}\text{I}_3$. *Acta Cryst. B* **1978**, *34*, 758–762.
- [706] S. Geller, Crystal Structure of the Solid Electrolyte $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{Ag}_5\text{I}_6$ at -30°C . *Science* **1972**, *176*, 1016–1019.
- [707] T. Ishiguro und H. Sato, Electron microscopy of phase transformations in $1T\text{-TaS}_2$. *Phys. Rev. B.* **1991**, *44*(5), 2046–2060.
- [708] T. Ishiguro und H. Sato, High-resolution electron microscopy of discommensuration in the nearly commensurate phase on warming of $1T\text{-TaS}_2$. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*(2), 759–765.
- [709] M. J. Hÿtch, E. Snoeck und R. Kilaas, Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultramicroscopy* **1998**, *74*, 131–146.
- [710] M. J. Hÿtch, J.-L. Putaux und J.-M. Pénisson, Measurement of the displacement field of dislocations to 0.03 Å by electron microscopy. *Nature* **2003**, *423*, 270–273.
- [711] R. Wang, Q. Chen, F. R. Chen, J. J. Kai und L.-M. Peng, Defects and domain structures in SBA-16 mesoporous films with 3D cubic structure. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 463–467.
- [712] R. H. Wang, Q. Chen, F. R. Chen, J. J. Kai und L.-M. Peng, Quantitative analysis of defects and domain boundaries in mesoporous SBA-16 films. *Micron* **2007**, *38*, 362–370.
- [713] R. D. Kamien und D. R. Nelson, Iterated Moiré Maps and Braiding of Chiral Polymer Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*(13), 2499–2502.
- [714] R. D. Kamien und D. R. Nelson, Defect in chiral columnar phases: Tilt-grain boundaries and iterated moiré maps. *Phys. Rev. E* **1996**, *53*(1), 650–.
- [715] G. M. Grason, Braided bundles and compact coils: The structure and thermodynamics of hexagonally packed chiral filament assemblies. *Phys. Rev. E* **2009**, *79*, 041 919–1–041 919–15.
- [716] J. Van Landuyt, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx und M. B. Walker, Interpretation of Dauphiné-twin-domain configurations resulting from the $\alpha\text{-}\beta$ phase transition in quartz and aluminum phosphate. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*(5), 2986–2992.
- [717] Y. Watanabe und H. Iwasaki, Lattice Modulation in the Hexagonal-Type Antiphase Domain Structure of $\text{Au}_{33}\text{at.\%Cd}$ Alloy. *J. Appl. Cryst.* **1982**, *15*, 174–181.
- [718] A. Yamamoto, Application of Modulated Structure Analysis to Two-Dimensional Antiphase-Domain Structure of $\text{Au}_{2+x}\text{Cd}_{1-x}$. *Acta Cryst. B* **1983**, *39*, 17–20.
- [719] A. R. Landa-Cánovas, A. Gómez-Herrero und L. C. Otero-Díaz, Electron microscopy study of incommensurate modulated structures in misfit ternary chalcogenides. *Micron* **2001**, *32*, 481–495.
- [720] A. Yamamoto, Hexagonal domainlike structure of $1T\text{-TaS}_2$. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*(12), 7823–7826.
- [721] R. E. Thomson, U. Walter, E. Ganz, J. Clarke und A. Zettl, Local charge-density-wave structure in $1T\text{-TaS}_2$ determined by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*(15), 10 734–10 743.
- [722] H. Ohta, T. Takase, Y. Komiya, H. Miyamoto, S. Mishima, T. Okada und K. Nomura, Direct Observation of the Discommensuration in the Nearly Commensurate Charge-Density Wave Phase in $1T\text{-TaS}_2$ by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Stat. Sol. B* **1992**, *169*, 313–322.

- [723] R. E. Thomson, B. Burk, A. Zettl und J. Clarke, Scanning tunneling microscopy of the charge-density-wave structure in 1T-TaS₂. *Phys. Rev. B* **1994**, 49(24), 16 899–16 916.
- [724] J. A. Wilson, Solution to the 1T₂ discommensurate state of 1T-TaS₂. An example of rotated hexagonal discommensuration. *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, 2, 1683–1704.
- [725] L. A. Bendersky und R. M. Waterstrat, Incommensurate structure of the phase Zr₃Rh₄. *J. Alloys Comp.* **1997**, 252, L5–L7.
- [726] H. Sato und R. S. Toth, Effect of Additional Elements on the Period of CuAu II and the Origin of the Long-Period Superlattice. *Phys. Rev.* **1961**, 124(6), 1833–1847.
- [727] D. Broddin, G. van Tendeloo, J. van Landuyt und S. Amelinckx, The long-period antiphase-boundary-modulated structures in Cu_{3+x}Al_{1-x}. *Phil. Mag. A* **1989**, 59(5), 979–998.
- [728] G. T.-V. nor, M. Avalos-Borja und C. P. na Barba, Transmission electron microscopy study of the gamma phase of the Cu-Al system. *Acta Microscopica* **1995**, 4(1), 21–31.
- [729] D. Broddin, G. van Tendeloo, J. van Landuyt, S. Amelinckx, R. Portier, M. Guymont und A. Loiseau, Long-period superstructures in Cu_{3±x}Pd. *Phil. Mag. A* **1986**, 54(3), 395–419.
- [730] D. Broddin, G. van Tendeloo, J. van Landuyt und S. Amelinckx, Chaotic and uniform regimes in incommensurate antiphase boundary modulated Cu₃Pd alloys (18–21 a.% Pd). *Phil. Mag. B* **1988**, 57(1), 31–48.
- [731] D. Broddin, G. van Tendeloo, J. van Landuyt und S. Amelinckx, Two-dimensional long period structures in Cu–Pd. A study of the mechanism of the transition from a one-dimensional LPS to a two-dimensional LPS. *Phil. Mag. A* **1989**, 59(1), 47–61.
- [732] T. Onozuka, S. Kakehashi, T. Takahashi und M. Hirabayashi, High-Resolution Electron Microscopy on Incommensurate Long-Period Superstructures of Hexagonal-Close-Packed Cu–Sb Alloy. *J. Appl. Cryst.* **1989**, 22, 277–282.
- [733] Y. Fujino, H. Sato, M. Hirabayashi, E. Aoyagi und Y. Koyama, *In Situ* Observation of Commensuration Process of Long-Period Superlattice in the Ag-Mg Alloys. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58(10), 1012–1015.
- [734] M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, K. Hiraga, N. Ino, H. Sato und R. S. Toth, A new type of long period superlattice with hexagonal symmetry in Au–Cd alloys. *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, 31, 77–94.
- [735] M. Hirabayashi, K. Hiraga und D. Shindo, High-Voltage, High-Resolution Electron Microscopy of Au–Cd Alloys. I. Hexagonal Long-Period Superstructures near 30 at.% Cd. *J. Appl. Cryst.* **1981**, 14, 169–177.
- [736] D. Shindo, K. Hiraga und M. Hirabayashi, High-Voltage, High-Resolution Electron Microscopy of Au–Cd Alloys. II. Double Hexagonal Long-Period Superstructures. *J. Appl. Cryst.* **1981**, 14, 178–184.
- [737] K. H. Lee, D. Shindo, K. Hiraga und M. Hirabayashi, High-Resolution Electron Microscopic Study on Long-Period Superstructures with 6H Stacking Sequence in Au₃Cd Alloys. *J. Appl. Cryst.* **1990**, 23, 55–62.
- [738] O. Terasaki, D. Watanabe, K. Hiraga, D. Shindo und M. Hirabayashi, Structure analyses of long range ordered alloys by high-voltage, high-resolution electron microscopy. *Micron* **1980**, 11, 235–240.
- [739] D. Broddin, G. van Tendeloo und S. Amelinckx, The long-period superstructures in binary Au_{3+x}Zn_{1-x} alloys: stability and off-stoichiometry effects. *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, 2, 3459–3477.
- [740] R. L. Withers, L. Norén und Y. Liu, Flexible phases, modulated structures and the transmission electron microscope. *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 701–710.
- [741] B. Burk, R. E. Thomson, J. Clarke und A. Zettl, Surface and Bulk Charge Density Wave Structure in 1T-TaS₂. *Science* **1992**, 257, 362–364.
- [742] P. I. Kripyakevich, Homologous series of structural types. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1971**, 15(4), 596–601, Übersetzt aus: *Kristallografiya* **1970**, 15(4), 690–697.
- [743] S. B. Hendricks und P. R. Kosting, The crystal structures of Fe₂P, Fe₂N, Fe₃N and FeB. *Z. Krist.* **1930**, 74, 511–533.

- [744] W. H. Zachariassen, Crystal Chemical Studies of the 5*f*-Series of Elements. IX. The Crystal Structure of Th₇S₁₂. *Acta Cryst.* **1949**, *2*, 288–291.
- [745] I. Engström, The Crystal Structure of Rh₂₀Si₁₃. *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*(8), 1924–1932.
- [746] M. Wang und A. Mar, Nb₉PdAs₇: A Unique Arrangement in the M_{n²+3}n₊₂X_{n²+n}Y Family of Hexagonal Structures. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5365–5370.
- [747] N. Schönberg, The tungsten carbide and nickel arsenide structures. *Acta Metall.* **1954**, *2*, 427–432.
- [748] J. G. Thompson, A. D. Rae, R. L. Withers, T. R. Wellberry und A. C. Willis, The crystal structure of nickel arsenide. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21*, 4007–4015.
- [749] O. I. Bodak, E. I. Gladyshevskii und O. I. Kharchenko, Crystal structures of Ce₆Ni₂Si₃ and related compounds. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1974**, *19*(1), 45–46, Übersetzt aus: *Kristallografiya* **1974**, *19*(1), 80–83.
- [750] O. I. Bodak, E. I. Gladyshevskii und M. G. Mis'kiv, Crystal Structure of Ce₂NiSi and related compounds. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1972**, *17*(3), 439–441, Übersetzt aus: *Kristallografiya* **1972**, *17*(3), 502–505.
- [751] M. G. Mys'kiv, O. I. Bodak und E. I. Gladyshevskii, Crystal Structure of the compound Ce₁₅Ni₄Si₁₃. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1974**, *18*(4), 450–453, Übersetzt aus: *Kristallografiya* **1973**, *18*(4), 715–719.
- [752] J. S. Anderson, On Infinitely Adaptive Structures. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1107–1115.
- [753] J.-Y. Pivan, R. Guérin und M. Sergent, A New Classification Scheme to Describe and predict Structure Types in Pnictide and Silicide Chemistry. *J. Solid State Chem.* **1987**, *68*, 11–21.
- [754] J. Y. Pivan und R. Guérin, M₂X Intermetallics: Nonmetal Insertion in a h.c.-Like Metallic Distribution. *J. Solid State Chem.* **1998**, *135*, 218–227.
- [755] S. I. Chykhrij, V. S. Babizhetsky und Y. B. Kuz'ma, New Ternary Phosphides Ln₂₅Ni₄₉P₃₃ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1319–1324.
- [756] C. Le Sénéchal, V. S. Babizhetsky, S. Députier, J.-Y. Pivan und R. Guérin, Direct and Reverse Limiting Series of Transition Metal Phosphides with Ordered Defects and Metal/Non Metal Ratio Close to 2. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1325–1333.
- [757] S. Aubry und P. Y. Le Daeron, The discrete Frenkel–Kontorova model and its extensions. I. Exact results for the ground states. *Physica D* **1983**, *8*, 381–422.
- [758] W. L. McMillan, Theory of discommensurations and the commensurate-incommensurate charge-density-wave phase transition. *Phys. Rev. B* **1976**, *14*(4), 1496–1502.
- [759] P. Bak, Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase. *Rep. Prog. Phys.* **1982**, *45*, 587–629.
- [760] D. A. Huse und M. E. Fisher, Domain Walls and the Melting of Commensurate Surface Phases. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*(11), 793–796.
- [761] K. Parlinski und G. Chapuis, Phase-transition mechanisms between hexagonal commensurate and incommensurate structures. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*(17), 11 643–11 651.
- [762] S. N. Coppersmith, D. S. Fisher, B. I. Halperin, P. A. Lee und W. F. Brinkman, Dislocations and the commensurate-incommensurate transition in two dimensions. *Phys. Rev. B* **1982**, *25*(1), 349–363.
- [763] N. Flytzanis und G. Vlastou-Tsinganos, Competitive interactions and 2-D structures at finite temperatures, In: *Lecture Notes in Physics: Nonlinear Coherent Structures in Physics and Biology. Part IV: Two-Dimensional Structures*, vol. 393. Springer, Berlin – Heidelberg **1991**, 234–241.
- [764] T. Janssen und J. A. Tjon, Incommensurate crystal phases in a mean-field approximation. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**, *16*, 4789–4810.
- [765] P.-M. Binder, Frustration in Complexity. *Science* **2008**, *320*, 322–323.
- [766] R. Clarke, J. N. Gray, H. Homma und M. J. Winokur, Evidence for Discommensurations in Graphite Intercalation Compounds. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*(19), 1407–1410.

- [767] P. Bak, D. Mukamel, J. Villain und K. Wentowska, Commensurate-incommensurate transitions in rare-gas monolayers adsorbed on graphite and in layered charge-density-wave systems. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*(3), 1610–1613.
- [768] A. D. Novaco und J. P. McTague, Orientational Epitaxy—the Orientational Ordering of Incommensurate Structures. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *38*(22), 1286–1289.
- [769] M. B. Gordon, J. Villain und R. Clarke, Orientation of discommensurations in asymmetric geometries. *Phys. Rev. B* **1982**, *25*(12), 7871–7874.
- [770] M. B. Walker, Theory of domain structures and associated defects in the incommensurate phase of quartz. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*(11), 6407–6410.
- [771] L. A. Bendersky, J. K. Stalick und R. M. Waterstrat, Crystal Structure of the Zr_3Pd_4 phase. *J. Alloys Comp.* **1993**, *201*, 121–126.
- [772] K. Cenzual, J. L. Jorda und E. Parthé, Zr_3Rh_5 with Pu_3Pd_5 -Type Structure, a Structure Geometrically Related to the CsCl Type. *Acta Cryst. C* **1988**, *44*, 14–18.
- [773] T. Janssen und O. Radulescu, Domain wall motion in aperiodic crystal systems and magnetoelectrics. *Z. Phys. B – Cond. Mater.* **1997**, *104*, 657–660.
- [774] T. Janssen, O. Radulescu und A. N. Rubtsov, Phasons, sliding modes and friction. *Eur. Phys. J. B* **2002**, *29*, 85–95.
- [775] K. Nakanishi und H. Shiba, Modulated Structures of an Ising Spin System on a Triangular Lattice. I. Triangular Domain Structure. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1982**, *51*(7), 2089–2097.
- [776] E. Starodub, S. Maier, I. Stass, N. C. Bartelt, P. J. Feibelman, M. Salmeron und K. F. McCarty, Graphene growth by metal etching on Ru(0001). *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 235 422–1–235 422–8.
- [777] K. Parlinski und G. Chapuis, Phase transition mechanisms between hexagonal commensurate and incommensurate structures. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*(17), 11 643–11 651.
- [778] M. A. Pimenta und P. Licinio, Frustration on the triangular lattice and incommensurability. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*(2), 722–726.
- [779] H. Mitani und K. Niizeki, An analysis of two-dimensional modulated structures on a triangular lattice in terms of a complex quadratic field. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1987**, *20*, 1017–1030.
- [780] H. Mitani und K. Niizeki, A fractal energy surface and a successive lock-in transition of a repulsive atomic monolayer system in a periodic substrate potential. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21*, 1895–1903.
- [781] A. Hurwitz, Über die Entwicklung complexer Grössen in Kettenbrüche. *Acta Math.* **1888**, *XI*, 187–200.
- [782] A. Hurwitz, Über eine besondere Art der Kettenbruch-Entwicklung reeller Größen. *Acta Math.* **1889**, *XII*, 367–405.
- [783] G. Harburn, R. J. D. Tilley, J. M. Williams und R. P. Williams, A lattice-like construction to explain diffraction patterns of some non-stoichiometric phases. *Nature* **1991**, *350*, 214–216.
- [784] G. Harburn, R. J. D. Tilley, J. M. Williams und R. P. Williams, The shift lattice: an interpretation of some infinitely adaptive structures. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1993**, *440*, 23–36.
- [785] R. J. D. Tilley und R. P. Williams, The two-dimensional shift lattice. *Phil. Mag. A* **1994**, *69*(1), 151–169.
- [786] R. J. D. Tilley und R. P. Williams, Structures Containing Shift-Lattice Distributed Planar Faults. *Acta Cryst. B* **1995**, *51*, 758–767.
- [787] J. Purgahn, *Röntgenographische Untersuchungen zur Dynamik struktureller Phasenumwandlungen für zwei Fallbeispiele: die inkommensurabel modulierte Struktur von Rb_2ZnI_4 und das Ferroelastikum $CaCl_2$* . Dissertation, Universität Karlsruhe **1998**.
- [788] J. Breu, W. Seidl und J. Senker, Synthese von dreidimensional geordneten Einlagerungsverbindungen des Hektorits. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*(1), 80–90.

- [789] P. J. Withers und H. K. D. H. Bhadeshia, Residual stress. Part 1 – Measurement techniques. *Mater. Sci. Technol.* **2001**, *17*, 355–365.
- [790] R. K. Nandi und S. P. Sen Gupta, Residual stress measurements in hexagonal zinc films from x-ray peak shift analysis. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1977**, *10*, 1479–1485.
- [791] A. Létoublon, I. R. Fisher, T. J. Sato, M. de Boissieu, M. Boudard, S. Agliozzo, L. Mancini, J. Gastaldi, P. C. Canfield, A. I. Goldman und A.-P. Tsai, Phason strain and structural perfection in the Zn–Mg–rare-earth icosahedral phases. *Mat. Sci. Eng.* **2000**, *294–296*, 127–130.
- [792] D. B. Litvin, Wreath groups—symmetry of crystals with structural distortions. *Phys. Rev. B* **1980**, *21*(8), 3184–3192.
- [793] A. Budkowski, V. Marinković, A. Prodan und F. W. Boswell, The Two-Dimensional Modulation in Bulk and Thin-Film $\text{Au}_{2+x}\text{Cd}_{1-x}$. *Phys. Stat. Sol.* **1990**, *117*(2), 351–362.
- [794] A. van der Lee, S. van Smaalen, G. A. Wiegers und J. L. de Boer, Order-disorder transition in silver-intercalated niobium disulfide compounds. I. Structural determination of $\text{Ag}_{0.6}\text{NbS}_2$. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*(12), 9420–9430.
- [795] A. A. Isaeva, A. I. Baranov, T. Doert, B. A. Popovkin, V. A. Kulbachinskii, P. V. Gurin, V. G. Kytin und V. I. Shtanov, $\text{Ni}_{7-\delta}\text{SnTe}_2$: Modulated crystal structure refinement, electronic structure and anisotropy of electroconductivity. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 221–232.
- [796] T. Doert, B. P. Fokwa Tsinde, S. Lidin und F. J. Garcia Garcia, Site occupancy wave and charge density wave in the modulated structure of $\text{Nd}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Se}_{1.85}$. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1598–1606.
- [797] L. A. Bendersky, I. A. Fawcett und M. Greenblatt, TEM Study of Two-Dimensional Incommensurate Modulation in Layered $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.6 < x < 0.8$). *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5304–5310.
- [798] B. Bagautdinov, K. Hagiya, K. Kusaka, M. Ohmasa und K. Iishi, Two-dimensional incommensurately modulated structure of $(\text{Sr}_{0.13}\text{Ca}_{0.87})_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ crystals. *Acta Cryst. B* **2000**, *56*, 811–821.
- [799] L. Bindi, P. Bonazzi, M. Dusek, V. Petricek und G. Chapuis, Five-dimensional structure refinement of natural melilite, $(\text{Ca}_{1.89}\text{Sr}_{0.01}\text{Na}_{0.08}\text{K}_{0.02})(\text{Mg}_{0.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Si}_{1.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}_7$. *Acta Cryst. B* **2001**, *57*, 739–746.
- [800] J. Lüdecke, A. Jobst, S. Geupel und S. van Smaalen, Structure of the two-dimensional incommensurate charge-density wave in $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_8$ at 20 K. *Phys Rev. B* **2001**, *64*, 104105–1–104105–11.
- [801] B. Lu, F. H. Li, Y. H. Zhang, G. H. Chao und Y. T. Qian, A new Nd–Ca–Co–O compound with a two-dimensional incommensurate modulated structure. *Phil. Mag. A* **1996**, *74*(6), 1399–1406.
- [802] M. Evain, V. Petricek, Y. Moëlo und C. Maurel, First (3+2)-dimensional superspace approach to the structure of levyclaudite-(Sb), a member of the cylindrite-type minerals. *Acta Cryst. B* **2006**, *62*, 775–789.
- [803] Y. Ren, A. Meetsma, V. Petricek, S. van Smaalen und G. A. Wiegers, (3+2)-Dimensional Superspace Approach to the Structure of the Incommensurate Intergrowth Compound: $(\text{SbS})_{1.15}\text{TiS}_2$. *Acta Cryst. B* **1995**, *51*, 275–287.
- [804] G. Baldinozzi, D. Grebille und J.-F. Bézar, Rietveld refinement of incommensurate modulated phases, In: *Aperiodic '97 Proceedings of the International Conference on Aperiodic Crystals (M. de Boissieu, J.-L. Verger-Gaugry, R. Currat, Hrsrg.)*. World Scientific **1997**, 297–301.
- [805] A. V. Mironov, A. M. Abakumov und E. V. Antipov, Powder diffraction of modulated and composite structures. *The Rigaku Journal* **2003**, *19*(2) & 20(1), 23–35.
- [806] A. Leineweber, Variation of the crystal structures of incommensurate $\text{LT}^{\delta}\text{-Ni}_{1+\delta}\text{Sn}$ ($\delta = 0.35, 0.38, 0.41$) and commensurate $\text{LT-Ni}_{1+\delta}\text{Sn}$ ($\delta = 0.47, 0.50$) with composition and annealing temperature. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1197–1212.
- [807] A. Leineweber und V. Petricek, Microstrain-like diffraction-line broadening as exhibited by incommensurate phases in powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 1027–1034.

- [808] V. Petricek, A. van der Lee und M. Evain, On the use of crenel functions for occupationally modulated structures. *Acta Cryst. A* **1995**, *51*, 529–535.
- [809] J. Kobayashi, Incommensurate phase transitions and optical activity. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*(13), 8332–8338.
- [810] C. L. Folcia, J. Ortega, J. Etxebarria und T. Breczewski, Optical properties and symmetry restrictions in the incommensurate phase of $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*(2), 695–700.
- [811] O. S. Kushnir, Crystal optical properties of incommensurate phases in the plane-wave modulation region. *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*, 9259–9273.
- [812] I. Orlov, *Application of the Superspace Approach to Members of the Ferrite Family*. Dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL **2007**.
- [813] H. Lind, *Modulations in Intermetallic Families of Compounds*. Dissertation, Stockholm University (Inorganic Chemistry) **2004**.
- [814] H. Lind und S. Lidin, A general structure model for Bi–Se phases using a superspace formalism. *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 47–57.
- [815] Z. Izaola, S. González, L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, G. Madariaga und A. García, Revision of pyrrhotite structures within a common superspace model. *Acta Cryst. B* **2007**, *63*, 693–702.
- [816] A. Arakcheeva und G. Chapuis, Capabilities and limitations of a $(3 + d)$ -dimensional incommensurately modulated structure as a model for the derivation of an extended family of compounds: example of the scheelite-like structures. *Acta Cryst. B* **2008**, *64*, 12–25.
- [817] L. Elcoro, J. M. Perez-Mato und R. L. Withers, Intergrowth polytypoids as modulated structures: a superspace description of the $\text{Sr}_n(\text{Nb},\text{Ti})_n\text{O}_{3n+2}$ compound series. *Acta Cryst. B* **2001**, *57*, 471–484.
- [818] L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, K. Friese, V. Petříček, T. Balić-Žunić und L. A. Olsen, Modular crystals as modulated structures: the case of the lillianite homologous series. *Acta Cryst. B* **2008**, *64*, 684–701.
- [819] L. Elcoro und J. M. Perez-Mato, Superspace description of two-dimensional distributions of defects. Application to the analysis of vacancy ordering **2004**, konferenzbeitrag: 22nd European Crystallographic Meeting, ECM22; 26.-31.8.2004 Budapest, Ungarn; Mikrosymposium 11 – Modulated crystals.
- [820] M. Uchida und S. Horiuchi, Modulated-Crystal Model for the Twelvefold Quasicrystal $\text{Ta}_{62}\text{Te}_{38}$. *J. Appl. Cryst.* **1998**, *31*, 634–637.
- [821] M. Uchida und S. Horiuchi, The structure of approximant $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$ interpreted as modulated crystal. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 417–420.
- [822] M. Uchida und Y. Matsui, A new stacking motif: complex alloy structures interpreted as modulated structures. *Acta Cryst. B* **2000**, *56*, 654–658.
- [823] M. Uchida und Y. Matsui, Hexagonal Frank-Kasper phases interpreted as modulated crystals. *Acta Cryst. B* **2001**, *57*, 466–470.
- [824] W. Tremel und E. W. Finckh, Elektrische Leitfähigkeit – Ladungsdichtewellen. *Chem. Unserer Zeit* **2004**, *38*, 326–339.
- [825] B. Greene, *Das elegante Universum – Superstrings, Verborgene Dimensionen und die Suche nach der Weltformel*. Siedler, Berlin **2000**.
- [826] L. Tarschisch, Röntgenographische Untersuchungen der Verbindungen MgZn und MgZn_5 . *Z. Kristallogr. Kristallgeometr. Kristallphys. Kristallchem.* **1933**, *86*, 423–438.
- [827] V. Hlukhyy, U. C. Rodewald, R.-D. Hoffmann und R. Pöttgen, Synthesis and structure of RhMg_3 and $\text{Ir}_3\text{Mg}_{13}$. *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*(3), 251–255.
- [828] K.-J. Range und P. Hafner, Structure refinement of AuMg_3 , IrMg_3 and $\text{IrMg}_{2.8}$. *J. Alloys Comp.* **1993**, *191*, L5–L7.

- [829] R. Černý, J.-M. Joubert, H. Kohlmann und K. Yvon, $\text{Mg}_6\text{Ir}_2\text{H}_{11}$, a new metal hydride containing saddle-like $[\text{IrH}_4]^{5-}$ and square-pyramidal $[\text{IrH}_5]^{4-}$ hydrido complexes. *J. Alloys Comp.* **2002**, 340, 180–188.
- [830] R. Černý, G. Renaudin, Y. Tokaychuk und V. Favre-Nicolin, Complex intermetallic compounds in the Mg-Ir system solved by powder diffraction. *Z. Kristallogr. Suppl.* **2006**, 23, 411–416.
- [831] S. Samson, Die Kristallstruktur von $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$. Isomorphie zwischen $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ und $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$. *Acta Chem. Scand.* **1949**, 3, 835–843.
- [832] J. B. Friauf, The crystal structure of magnesium di-zincide. *Phys. Rev.* **1927**, 29, 34–40.
- [833] Y. P. Yarmolyuk, P. I. Krypyakevych und E. V. Mel'nik, Crystal structure of the compound Mg_4Zn_7 . *Sov. Phys. Crystallogr.* **1975**, 20, 329–331.
- [834] R. Černý und G. Renaudin, The intermetallic compound $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$. *Acta Cryst. C* **2002**, 58(11), i154–i155.
- [835] I. Higashi, N. Shiotani, M. Uda, T. Mizoguchi und H. Katoh, The Crystal Structure of $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$. *J. Solid State Chem.* **1981**, 36, 225–233.
- [836] K.-J. Range und P. Hafner, A redetermination of the crystal structure of trimagnesium platinum, Mg_3Pt . *J. Alloys Comp.* **1992**, 183, 430–437.
- [837] R. L. Withers, Disorder, structured diffuse scattering and the transmission electron microscope. *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 1027–1034.
- [838] J. Billingham, P. S. Bell und M. H. Lewis, Vacancy Short-Range Order in Substoichiometric Transition Metal Carbides and Nitrides with the NaCl Structure. I. Electron Diffraction Studies of Short-Range Ordered Compounds. *Acta Cryst. A* **1972**, 28, 602–606.
- [839] R. de Ridder, G. van Tendeloo, D. van Dyck und S. Amelinckx, A Cluster Model for the Transition State and Its Study by Means of Electron Diffraction. I. Theoretical Model. *Phys. Stat. Sol. A* **1976**, 38, 663–674.
- [840] R. de Ridder, D. van Dyck und S. Amelinckx, Diffuse Intensity Contours Observed in Electron Diffraction Patterns of Transition Metal Tri- and Di-Chalcogenides. A. Structural Interpretation. *Phys. Stat. Sol. A* **1978**, 50, 349–362.
- [841] M. Sauvage und E. Parthé, Prediction of Diffuse Intensity Surfaces in Short-Range-Ordered Ternary Derivative Structures Based on ZnS, NaCl, CsCl and Other Structures. *Acta Cryst. A* **1974**, 30, 239–246.
- [842] R. de Ridder, G. van Tendeloo und S. Amelinckx, A Cluster Model for the Transition from the Short-Range Order to the Long-Range Order State in F.c.c. Based Binary Systems and its Study by Means of Electron Diffraction. *Acta Cryst. A* **1976**, 32, 216–224.
- [843] J. van Landuyt, G. A. Wiegers und S. Amelinckx, A New Type of Deformation Modulated Superstructure in IT-VSe and Its Relation with Other Superstructures in Transition Metal Dichalcogenides. *Phys. Stat. Sol. A* **1978**, 46, 479–492.
- [844] W. L. Bragg und H. Lipson, The Employment of contoured Graphs of Structure-Factor in Crystal Analysis. *Z. Kristallogr.* **1936**, 95, 323–337.
- [845] S. Vensky, L. Kienle, R. E. Dinnebier, A. S. Masadeh, S. J. L. Billinge und M. Jansen, The real structure of Na_3BiO_4 by electron microscopy, HR-XRD and PDF analysis. *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 231–244.
- [846] M. Sauvage und E. Parthé, Vacancy Short-Range Order in Substoichiometric Transition Metal Carbides and Nitrides with the NaCl Structure. II. Numerical Calculation of Vacancy Arrangement. *Acta Cryst. A* **1972**, 28, 607–616.
- [847] G. van Tendeloo, S. Amelinckx und D. de Fontaine, On the Nature of the 'Short-Range Order' in $1\frac{1}{2}0$ Alloys. *Acta Cryst. B* **1985**, 41, 281–292.
- [848] A. G. Christy und A.-K. Larsson, Simulation of Sinusoidal Diffuse Scattering Loci in the Nonstoichiometric B8-Type Alloy Phases A_{1+x}B , $\text{A} = (\text{Co}, \text{Ni})$, $\text{B} = (\text{Ge}, \text{Sn})$. *J. Solid State Chem.* **1998**, 140, 402–416.
- [849] A.-K. Larsson, R. L. Withers und L. Stenberg, Electron Diffraction Study of Interstitial Transition Metal Ordering in $\text{T}_{2+x}\text{Sn}_2$ ($\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}$) B8-Type Solid Solutions. *J. Solid State Chem.* **1996**, 127, 222–230.

- [850] A. G. Christy und A.-K. Larsson, Computer Simulation of Modulated Structures and Diffuse Scattering in B8-type (Co,Ni,Cu)_{1+x}(Ge,Sn) Phases. *J. Solid State Chem.* **1998**, *135*, 269–281.
- [851] H. R. Gault, The frequency of twin types in quartz crystals. *Am. Mineral.* **1949**, *34*, 142–162.
- [852] C. A. Taylor und F. A. Underwood, A twinning interpretation of ‚superlattice‘ reflexions in X-ray photographs of synthetic klockmannite, CuSe. *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 361–362.
- [853] J. A. Elliot, J. A. Bicknell und R. G. Colling, Twinning in the superlattice structure of CuSe, synthetic klockmannite. *Acta Cryst. B* **1969**, *25*, 2420.
- [854] H. J. Chol, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen und S. G. Loule, The origin of the anomalous superconducting properties of MgB₂. *Nature* **2002**, *418*, 758–760.
- [855] H. Schäfer und H.-J. Heitland, Gleichgewichtsmessungen im System Iridium–Sauerstoff – Gasförmiges Iridiumtrioxid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *304*, 249–265.
- [856] M. A. Hill und F. E. Beamish, Preparation of Iridosmine for Analysis by Dry Chlorination. *Anal. Chem.* **1950**, *22*(4), 590–594.
- [857] A. Chow, Losses of iridium during heating in various atmospheres. *Talanta* **1972**, *19*, 899–902.
- [858] H. Jehn, R. Völker und M. I. Ismail, Iridium Losses During Oxidation - Reactions at high temperatures in low-pressure oxygen atmospheres. *Platinum Metals Rev.* **1978**, *22*(3), 92–97.
- [859] J. H. Carpenter, Equilibrium reaction of iridium and oxygen at high temperatures. *J. Less-Common Met.* **1989**, *152*(1), 35–45.
- [860] S. Bauer und N. Stock, Hochdurchsatz-Methoden in der Festkörperchemie. Schneller zum Ziel. *Chem. Unserer Zeit* **2007**, *41*(5), 390–398.
- [861] D. Babel und P. Deigner, Die Kristallstruktur von β -Iridium(III)-Chlorid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 57–66.
- [862] K. Brodersen, F. Moers und H. G. Schnering, Zur Struktur des Iridium(III)- und des Ruthenium(III)-chlorids. *Naturwissenschaften* **1965**, *52*(9), 205–206.
- [863] D. M. Adams und I. D. Taylor, Solid-state Metal Carbonyls. Part 5.—Tetrairidium Dodecacarbonyl. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 1573–1579.
- [864] L. Jiang und Q. Xu, Experimental and Theoretical Evidence for the Formation of Zinc Tricarbonyl in Solid Argon. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8906–8907.
- [865] V. G. Albano, G. Ciani und S. Martinengo, The twinned and disordered crystal structure of tetrahedral Tri- μ -carbonylneacarbonyldicobaltdiiridium. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *78*, 265–272.
- [866] Y. L. Yao, A Mutual Solid Solubility Scale for Metals. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **1960**, *218*, 632–633.
- [867] Y. L. Yao, A solubility factor series for solid metals. *J. Less-Common Metals* **1960**, *2*, 321–330.
- [868] J. W. Arblaster, Densities of Osmium and Iridium – Recalculations based upon a review of the latest crystallographic data. *Platinum Metals Rev.* **1989**, *33*(1), 14–16.
- [869] J. W. Arblaster, Osmium, the Densest Metal Known. *Platinum Metals Rev.* **1995**, *39*(4), 164.
- [870] J. Nuss, U. Wedig, A. Kirfel und M. Jansen, The Structural Anomaly of Zinc: Evolution of Lattice Constants and Parameters of Thermal Motion in the Temperature Range of 40 to 500 K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*(2), 309–313.
- [871] D. Borwein, J. M. Borwein und K. F. Taylor, Convergence of lattice sums and Madelung’s constant. *J. Math. Phys.* **1985**, *26*(11), 2999–3009.
- [872] A. Ceulemans und E. Lijnen, The Polyhedral State of Molecular Matter. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1571–1581.

- [873] A. Ceulemans und P. W. Fowler, Symmetry Extensions of Euler's Theorem for Polyhedral, Toroidal and Benzenoid Molecules. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 91(18), 3089–3093.
- [874] A. Ceulemans, L. F. Chibotaru, P. W. Fowler und M. Szopa, Symmetry extensions of Euler's polyhedral theorem and the band theory of solids. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110(14), 6916–6926.
- [875] P. W. Fowler, A. Rassat und A. Ceulemans, Symmetry generalisation of the Euler-Schläfli theorem for multi-shell polyhedra. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92(24), 4877–4884.
- [876] Autorenkollektiv, Schwerpunkt Graphentheorie. *Spektrum der Wissenschaft, Spezial: Omega – Das Magazin für Mathematik, Logik und Computer* **2003**, 4.
- [877] N. Niizeki und H. Mitani, Two-dimensional dodecagonal quasilattices. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1987**, 20, L405–L410.

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Name	Wolfgang Hornfeck
Geburtstag	12. Juni 1978
Geburtsort, -land	Fulda, Deutschland
Familienstand	ledig

Schulbildung

1984 bis 1988	Grundschule Poppenhausen
1988 bis 1994	Rhönschule Gersfeld – Gymnasialer Zweig
1994 bis 1997	Freiherr-vom-Stein Gymnasium Fulda
19.6.1997	Abitur (Note: 1,6)

Universitätsausbildung

WS 1997/98 bis SS 1999	Studium der Chemie (Diplom), Grundstudium, Philipps Universität Marburg
Oktober 1999	Vordiplom (Note: 2,0)
WS 1999/2000 bis SS 2001	Studium der Chemie (Diplom), Hauptstudium, Philipps Universität Marburg
Februar 2002	Ablegen der mündlichen Diplomprüfungen
April 2002 bis November 2002	Diplomarbeit in Anorganischer Festkörperchemie
28.11.2002	Diplom (Note: 1,3)
Januar 2003 bis Mai 2010	Doktorarbeit in Anorganischer Festkörperchemie

Praktische Tätigkeit

Januar 2003 bis Februar 2007 und Juli 2009 bis Januar 2010	Wissenschaftlicher Angestellter (BAT II A/2) am Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
---	---

Verzeichnis der Veröffentlichungen

Ausgewählte Ergebnisse dieser Arbeit sind bereits in unterschiedlicher Weise der wissenschaftlichen Gemeinschaft mitgeteilt worden. Die folgende Auflistung gibt Auskunft zu Art, Anlaß, Ort und Zeitpunkt der Präsentation und nennt die Titel und Koautoren der jeweils vorgestellten Arbeiten.

Diplomarbeit (1×)

- (1) *Zur Kristallisation und Morphologie des dodekagonal quasikristallinen Tantalteellurids $dd\text{-Ta}_{3+2\sqrt{3}}\text{Te}_4$ und seiner kristallinen Approximanten*
Wolfgang Hornfeck
Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2002

Artikel in wissenschaftlichen Zeitschriften (2×)

- (2) *Structure-Composition Relations for the Partly Disordered Hume-Rothery Phase $\text{Ir}_{7+7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ ($0.31 \leq \delta \leq 0.58$)*
Wolfgang Hornfeck, Srinivasa Thimmaiah, Stephen Lee, Bernd Harbrecht*
Artikel erschienen in: *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4616–4626
Zitiert im „Trendbericht – Festkörperchemie 2004“ im Mitteilungsblatt der Gesellschaft Deutscher Chemiker, *Nachr. Chem.* **2005**, *53*, 244–250
- (3) *Multiplicative congruential generators, their lattice structure, its relation to lattice-sublattice transformations and applications in crystallography*
Wolfgang Hornfeck*, Bernd Harbrecht
Artikel erschienen in: *Acta Cryst. A* **2009**, *65*, 532–542

Vorträge (12×)

- (4) *REM und EDX an einem dodekagonal quasikristallinen Tantalteellurid und seinen kristallinen Approximanten*
Wolfgang Hornfeck
Kurzvortrag, EDX/WDX-Anwendertreffen, Marburg, 5. und 6.11.2002
- (5) *Zur Kristallisation und Morphologie des dodekagonal quasikristallinen Tantalteellurids $dd\text{-Ta}_{3+2\sqrt{3}}\text{Te}_4$ und seiner kristallinen Approximanten*
Wolfgang Hornfeck
Vortrag, Seminar „Aktuelle Fragen aus der Anorganischen Chemie“ WS 2002/2003, Marburg, 12.12.2002
- (6) *Morphologische Untersuchungen an dodekagonal quasikristallinem Tantalteellurid*
Wolfgang Hornfeck
Kurzvortrag, „Hirscheegg-Seminar Festkörperchemie“, Hirscheegg, Kleinwalsertal, 19. bis 22.6.2003
- (7) *Strukturchemie intermetallischer Phasen im System Ir–Zn ...und darüber hinaus?!*
Wolfgang Hornfeck
Kurzvortrag, Hirscheegg-Seminar Festkörperchemie, Hirscheegg, Kleinwalsertal, 10. bis 13.6.2004

- (8) *Structural Disorder Phenomena in γ -Brass Type Derivatives*
Wolfgang Hornfeck
 Kurzvortrag, Workshop on the chemistry of intermetallic compounds and Zintl phases,
 Stockholm/Sigtuna, Schweden, 3. bis 5.9.2004
- (9) *Binäre Phasen des Iridiums mit Zink*
Wolfgang Hornfeck
 Vortrag, Seminar „Aktuelle Fragen aus der Anorganischen Chemie“ WS 2004/2005, Marburg,
 28.10.2004
- (10) *Struktur und Eigenschaften des IrZn_3*
Wolfgang Hornfeck
 Kurzvortrag, Hirschegg-Seminar Festkörperchemie, Hirschegg, Kleinwalsertal, 26. bis 29.5.2005
- (11) *Kristallisation eines quasikristallinen Tantaltellurids und seiner Approximanten*
Wolfgang Hornfeck, Matthias Conrad, Bernd Harbrecht
 Kurzvortrag, 13. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie 2005,
 Köln, 28.2. bis 4.3.2005
 Kurzzusammenfassung erschienen in *Z. Krist.*, **2005**, Supplement zu Band Nr. 22, 70
- (12) *Verbindungen des Iridiums mit Zink – Von der Einfachheit komplexer Strukturen*
Wolfgang Hornfeck
 Vortrag, Seminar „Aktuelle Fragen aus der Anorganischen Chemie“ SS 2006, Marburg, 8.6.2006
- (13) *To be, or not to be, AlB_2 : that is the question.*
Wolfgang Hornfeck
 Kurzvortrag, Hemdsärmelkolloquium 2008, Mainz, 27.3. bis 29.3.2008
- (14) *Zur Gitterstruktur Multiplikativer Kongruenzgeneratoren
 und ihrer Anwendung in der Strukturchemie Intermetallischer Phasen.*
Wolfgang Hornfeck
 Vortrag, Fachbereich Mathematik der Universität Bielefeld (AK Baake), Bielefeld, 27.3.2009
- (15) *Malen nach Zahlen*
Wolfgang Hornfeck
 Kurzvortrag, Hemdsärmelkolloquium 2010, Stuttgart, 4.3. bis 6.3.2010

Poster (7×)

- (16) *On the Crystallization and Morphology of a Quasicrystalline Tantalum Telluride and its Crystalline Approximants*
Wolfgang Hornfeck, Matthias Conrad, Bernd Harbrecht
 Posterbeitrag, Materialforschungstag 2003, Philipps-Universität Marburg, 14.2.2003
- (17) *$\text{Ir}_7\text{Zn}_{19}$ and IrZn_3 , two new γ -brass-related phases classified as AlB_2 -type derivatives with ordered vacancies*
Wolfgang Hornfeck, Samuel Freistein, Bernd Harbrecht
 Posterbeitrag, 12. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung in der GDCh - „Struktur-Eigenschaftsbeziehungen“, Marburg, 13.9. bis 15.9.2004
 Kurzzusammenfassung erschienen in *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1730
 auch: Materialforschungstag Mittelhessen 2005, Schloß Rauischholzhausen, 24.6.2005

- (18) *IrZn_{10±δ} and Pt_{5±δ}Zn_{21-δ'}: Comparative study of γ-related Hume-Rothery phases*
 Wolfgang Hornfeck, Srinivasa Thimmaiah, Matthias Conrad, Bernd Harbrecht
 Posterbeitrag, 9. European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC IX), Stuttgart, 3.9. bis 6.9.2003
 auch: 12. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie in der GDCh, Marburg, 15. bis 17.9.2004
- (19) *IrZn – Struktur und Bindung*
 Wolfgang Hornfeck, Frank R. Wagner, Yuri Grin, Bernd Harbrecht
 Posterbeitrag, 14. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie 2006, Freiburg, 3. bis 6.4.2006
 Kurzzusammenfassung erschienen in *Z. Krist.*, **2006**, Supplement zu Band Nr. 24, 142
- (20) *Defective ω-type intermetallic phases in the Ir–Zn system*
 Wolfgang Hornfeck, Lorenz Kienle, Andreas Authmann, Bernd Harbrecht
 Posterbeitrag, Gordon Research Conference – Solid State Chemistry II, Magdalen College, Oxford, Großbritannien, 2. bis 7.9.2007
- (21) *IrZn₁₃ - Eine defekte AlB₂-Typ-Struktur*
 Andreas Authmann, Wolfgang Hornfeck, Bernd Harbrecht
 Posterbeitrag, 16. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie 2008, Erlangen, 3. bis 6.3.2008
- (22) *The colouring problem of γ-brass type intermetallics:
 The crystal structures of Ir₄Zn₂₂, Ir₆Zn₂₀, and Ir₇Zn₁₉*
 Wolfgang Hornfeck, Klaus W. Richter, Bernd Harbrecht
 Posterbeitrag, Gordon Research Conference – Solid State Chemistry II, Magdalen College, Oxford, Großbritannien, 30.8. bis 4.9.2009
 auch: 12. European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC XII), Münster, 20.9. bis 23.9.2009

Sonstige Veröffentlichungen (3×)

- (23) *Neue binäre Hume-Rothery Phasen*
 Wolfgang Hornfeck, Bernd Harbrecht
 Textbeitrag, Transfer-Workshop „Materialforschung – innovative Querschnittswissenschaft“ des Fonds der chemischen Industrie, BASF AG Ludwigshafen, 15.10.2003
- (24) *Kristallisation eines quasikristallinen Tantalteellurids und seiner Approximanten*
 Wolfgang Hornfeck, Matthias Conrad, Bernd Harbrecht
 Textbeitrag, Jahresbericht 2003/2004 des Wissenschaftlichen Zentrums für Materialwissenschaften der Philipps-Universität, Marburg, April 2005
- (25) *Intermetallische Phasen des Ir–Zn Systems*
 Wolfgang Hornfeck, Srinivasa Thimmaiah, Matthias Conrad, Bernd Harbrecht
 Textbeitrag, Jahresbericht 2003/2004 des Wissenschaftlichen Zentrums für Materialwissenschaften der Philipps-Universität, Marburg, April 2005

Eine solche Arbeit – es ist halt doch ein *opus magnum* geworden (um nicht zu sagen, der „Versuch einer strukturchemischen Weltbeschreibung“) – kann überhaupt nur durch das Mitwirken und die Freundschaft anderer Menschen gelingen. Ihnen sei an dieser Stelle mein tief empfundener Dank ausgesprochen. Mein Dank gebührt. . .

- dem unbekanntem Leser dieser Arbeit, der die Hoffnung in sich tragen mag, zu einem so speziellen Thema etwas „tiefgründiges und originelles“ zu finden, für sein Interesse und Vertrauen.¹⁶³ Der möglicherweise enttäuschte Leser sollte mit *Lessing* bedenken: „Wenn du von allem dem, was diese Blätter füllt, mein Leser, nichts des Dankes wert gefunden: So sei mir wenigstens für das verbunden, was ich zurück behielt“.

- meinen Eltern, meinen Brüdern und ihren Familien, meinen Paten, die mich immer nach Kräften unterstützt haben:

Rosemarie & Bernhard Hornfeck ◇ *Martin Herget* ◇ *Manfred Hornfeck* ◇ *Andreas Hornfeck* ◇ *Brigitte & Helmut Römmelt*

- meinen Kommilitonen, Laborpartnern und Freunden, die das Studium und Leben in Marburg unvergesslich machen werden:

Manuela Rehr ◇ *Andreas Grimm* ◇ *Cornelia & Florian Schleth* ◇ *Manuel Janetzky*

- meinem Doktorvater, der einen begeistern und verzweifeln lassen kann, und das manchmal sogar gleichzeitig („Do I contradict myself? Very well, then I contradict myself. I am large, I contain multitudes.“ – Walt Whitman, Song of Myself). Gelegentlich aufziehenden Sturmwolken wird ja nicht zu Unrecht eine klärende Wirkung nachgesagt und im Anschluß daran scheint ja auch immer die Sonne. Dank gebührt Dir für die gewährten Freiheiten, die sich unter anderem in unübertroffen guten, wissenschaftlich motivierten Aufenthalten in Wien, Stockholm und Oxford ausgedrückt haben und in zahllosen Teilnahmen am Hemdsärmelkolloquium und dem Hirschegg-Seminar:

Bernd Harbrecht

- allen weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission, darunter vor allem dem Zweitgutachter, für die aufgewendete Zeit und Mühe:

Ulrich Müller ◇ *Lars-Oliver Essen* ◇ *Wolf-Christian Pilgrim*

- meinen Vertiefungsstudenten, die für sechs Wochen Anteil an der Praxis des synthetisch arbeitenden Chemikers hatten, tapfer allen daraus erwachsenden Frustrationen trotzten und die seltenen Lichtblicke mit mir teilten. In der Hoffnung, daß sie es gerne taten, und der Zuversicht, daß sie etwas gelernt haben:

Julia Getze ◇ *Sebastian Würtz* ◇ *Yuan Yuan* ◇ *Sabine Kirmse* ◇ *Christian Hasewinkel*
◇ *Anne Kaster* ◇ *Andreas Authmann* ◇ *Kati Wagner* ◇ *Lin Xiong* ◇ *Stephan Weimann*
◇ *Dimitri Sakow* ◇ *Zhou Qiuqin* ◇ *Yi Zhang* ◇ *Damian Weske*

¹⁶³Es heißt, jemand habe einmal als Beurteilung einer wissenschaftlichen Arbeit gesagt: „Die Arbeit ist tiefgründig und originell – allerdings dort, wo sie tiefgründig ist, nicht originell, und dort, wo sie originell ist, nicht tiefgründig“.

- den Studenten des Anorganisch-Chemischen Fortgeschrittenpraktikums für die gute Zusammenarbeit, in der Hoffnung ihnen ein halbwegs passabler Assistent gewesen zu sein. Im besonderen sollen diejenigen genannt werden, die durch die Synthese eines Präparates unmittelbar zu dieser Arbeit beigetragen haben:

Merlin Demele – IrCl₃ ◇ Boris Meisterjahn & Florian Wode – Ir₄(CO)₁₂ ◇ Till Gründling – Ir_{7+7δ}Zn_{97-11δ}

- all jenen, die sich aufrichtig für die Probleme anderer, namentlich die meinen, begeistern konnten und durch ihre Bereitschaft zu Diskussionen, durch ihr Wissen und ihre Kreativität zur Klärung einiger, vor allem für mich bedeutsamer, Fragen beigetragen haben, ob diese nun von chemischer, physikalischer, kristallographischer oder mathematischer Natur waren...

Michael Baake ◇ Hartmut Bärnighausen ◇ Luis Elcoro ◇ Werner Fischer ◇ Dirk Frettlöh ◇ Jason Grout ◇ Christine Herbst-Irmer ◇ Aloysio Janner ◇ Elke Koch ◇ Andreas Leineweber ◇ Werner Massa ◇ Manuel Perez-Mato ◇ Jim McNeill ◇ Ulrich Müller ◇ Heidrun Sowa ◇ Helmuth Zimmermann ◇ Peter Zeiner

- ... oder einfach nur die alltäglichen Widrigkeiten des Laboralltags betrafen...

Céline Allio ◇ Andreas Authmann ◇ Matthias Conrad ◇ Robert Grzimek ◇ Manuel Janetzky ◇ Dagmar Kloss ◇ Marek Petrik ◇ Clemens Pietzonka ◇ Srinivasa Thimmaiah

- ... darunter insbesondere für seine unerreichte Begeisterungsfähigkeit für alle Fragen der Strukturchemie ...

Sven Lidin

- allen ehemaligen, zwischenzeitlichen und heutigen Mitgliedern des Arbeitskreises für das gute Arbeitsklima.
- den elektronenmikroskopischen Abteilungen in Marburg und am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart für die Bereitstellung des Rasterelektronenmikroskopes bzw. die Untersuchung eingesandter Proben, die mit großer Professionalität, schnell und ausgesprochen gut durchgeführt wurde.

Michael Hellwig ◇ Lorenz Kienle ◇ Viola Duppel

- für seine Freundschaft und seine klare Sicht der Dinge, der ich die meines Wissens prägnanteste Definition der Kristallographie verdanke: „Malen nach Zahlen“.

Oliver Happel

- Außerdem sei den finanziellen Unterstützern dieser Arbeit gedankt, vor allem der Deutschen Forschungsgemeinschaft, aber auch der Haeuser-Stiftung für die Förderung der Teilnahme an wissenschaftlichen Konferenzen, sowie der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung in der Gesellschaft Deutscher Chemiker für zwei gewährte Reisestipendien.
- Schließlich sei den Erfindern und Entwicklern des Internet gedankt, ohne dessen Möglichkeit zur schnellen Recherche relevanter Literatur es unmöglich gewesen wäre, die beim Surfen vertrödelte Zeit aufzuholen.