NOTIZEN

Die kurzwelligen Banden der V^{3+} -Komplexe

Von Hermann Hartmann

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

(Z. Naturforschg. 6a, 781 [1951]; eingeg. am 5. Nov. 1951)

Bei unserer Untersuchung der Absorptionsspektren der Alkoholatokomplexe des dreiwertigen Vanadins¹ hat sich herausgestellt, daß der im Ultravioletten liegende steile Anstieg der Absorptionskurven bei diesen Komplexen bei wesentlich längeren Wellen erfolgt als bei dem entsprechenden Hexaquokomplex. Bisher hatten wir uns lediglich mit den längstwelligen Banden der Komplexe der Übergangsmetalle beschäftigt und nur kurz darauf hingewiesen, daß die bei allen Ionen zu beobachtenden steilen Anstiege im Ultravioletten auch nach unserer Meinung als Elektronenübergangsbanden anzusehen sind².

Zu dieser Deutung können wir nun aus den Ergebnissen der Vanadinmessungen einen wesentlichen Beitrag herleiten. In die Anregungsenergie für den Übergang eines Elektrons von einem Liganden zum Zentralion geht die Ionisierungsenergie der Liganden ein. Wenn Komplexe mit zwei Sorten von Liganden verglichen werden, für die der Abstand Zentralion—Ligand praktisch gleich ist, sollte der Unterschied der Anregungsenergien der Elektronenübergangsbanden durch den Unterschied der Ionisierungsenergien der Liganden allein bedingt sein. Da der Abstand $V-O$ in den Komplexionen $[V(H_2O)_6]^{3+}$ und $[V(alk)_6]^{3+}$ kaum wesentlich verschieden sein dürfte und die Differenz der Ionisierungsenergien von Wasser und Alkoholen 1,9 eV beträgt, sollte sich also aus den Spektren derselbe Wert für die Differenz der Energien der kurzwelligen steilen Anstiege ergeben. Diese Differenz ist etwas verschieden, je nachdem bei welcher Intensität man vergleicht, sie variiert jedoch nicht wesentlich. Bei $\log \epsilon = 1,5$ ergibt sich aus unseren Absorptionskurven der Wert 1,85 eV.

¹ H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. Naturforschg. 6a, 754 [1951].

² Vgl. M. Linhard, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50, 224 [1949].

Kristallstruktur von GeTe*

Von Konrad Schubert und Horst Fricke

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. 6a, 781–782 [1951]; eingeg. am 6. Nov. 1951)

Das Legierungssystem Ge-Te¹ besitzt eine Zwischenphase GeTe mit folgenden Eigenschaften. Bei Tempera-

* Weitere Einzelheiten bei H. Fricke, Diplomarbeit Stuttgart 1951.

¹ W. Klemm u. G. Frischmuth, Z. anorg. allg. Chem. 218, 249 [1934].

turen über 460° C (Ge-Seite) bzw. 390° C (Te-Seite) besitzt die Phase eine NaCl(B1)-Struktur mit den Gitterkonstanten

GeTe(Ge)² bei 460° C: $a = 5,99_8$ kX;GeTe(Te) bei 390° C: $a = 5,98_0$ kX.

Bei tieferen Temperaturen wandelt sich die B1-Phase um, und zwar auf der Ge-Seite in eine Überstruktur des As(A7)-Typs („A7Ü“) und auf der Te-Seite in eine kompliziertere Verzerrung des B1-Typs. Die Verzerrung des B1-Typs zum A7Ü-Typ bzw. zum komplizierten Typ wächst in einem gewissen Temperaturintervall kontinuierlich mit fallender Temperatur. Bei Zimmertemperatur sind beim A7Ü-Typ folgende Gitterkonstanten erreicht:

GeTe(Ge): $a = 5,97_2$ kX, $a = 88,37^\circ$.

Das Auftreten der komplizierten Verzerrung auf der Te-Seite von GeTe scheint verursacht zu sein durch einen Überschuß an Te gegenüber der genauen stöchiometrischen Konzentration 1:1.

Die beobachtete A7Ü-Struktur genügt einer in der Kristallchemie häufig gültigen Regel, die wir *VEK-Regel* nennen wollen und die man so aussprechen kann: Die Übereinstimmung der VEK (Valenzelektronenkonzentration) von Phasen ist bei vielen Typen eine notwendige Isotypie- bzw. Homöotypie-Bedingung. — Die Regel sagt also aus, daß es weniger auf den VE-Betrag der Einzelatome ankommt als auf die Summe der VE-Beträge. Aus dieser Regel folgt eine Regel über die Symmetrie der Lage der Partner isotypen Verbindungen im periodischen System. Folgende Beispiele, die von dieser Regel erfaßt werden, seien angeführt:

1. Bei den „valenzmäßigen“ binären Verbindungen der Zusammensetzung AB ist die VEK = 4. Isotype Verbindungen können symmetrisch zur nullten Gruppe der Edelgase liegen, z. B.: NaCl(B1), MgO(B1), ScN(B1), TiC(B1), oder symmetrisch zur 4. Nebengruppe (Regel von Grimm und Sommerfeld³, z. B. CuCl(B3), ZnS(B3), GaP(B3), Ge(A4).

2. Bei den „messingähnlichen“ binären Phasen tritt der W(A2)- bzw. CsCl(B2)-Typ bevorzugt bei der VEK 1,5 auf, die γ -Messingphasen bei der VEK 1,6, die ϵ -A3-Phasen bei der VEK 1,7 (Regeln von Hume-Rothery-Jones⁴).

3. Das BN ist dem Graphit(A9)-Typ homöotyp⁵.

4. Dem Co_2Al_3 , das eine komplizierte, noch nicht auf-

² GeTe(Ge) bedeutet: Phase GeTe im Gleichgewicht mit der Ge-Phase des Systems.

³ H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, Z. Physik 36, 36 [1926]; vgl. auch M. L. Huggins, Physic. Rev. 27, 286 [1926].

⁴ W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals 35, 295 [1926]; H. Jones, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 144, 225 [1934].

⁵ V. M. Goldschmidt, Norsk geol. Tidsskr. 9, 258 [1926].