

Empirische Beziehungen zu den Bindungslängen in Oxiden.

1. Die Nebengruppenelemente Titan bis Eisen

VON MARTIN TRÖMEL

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 9. Februar 1983; angenommen am 6. Mai 1983)

Abstract

For O bonds of Ti, V, Cr, Mn, and Fe, bond-length–bond-strength relationships which apply to any oxidation state of each metal have been derived from 166 crystal structures. Empirical parameters of the relation $s = (R_1/R)^N$ (s = bond strength, R = distance M–O) range from 1.76 to 1.81 Å for R_1 and from 5.4 to 6.0 for N . From these relations, bond lengths and ionic radii can be interpolated or extrapolated in the case of regular coordination. They can also be used to determine valencies or valency distributions and to discuss physical properties.

Einleitung

Die Versuche, Bindungslängen in Beziehung zu Bindungsstärken oder -ordnungen zu setzen (Pauling, 1947; Zachariasen, 1963; Donnay & Allmann, 1970; Pyatenko, 1972; Brown & Shannon, 1973; Donnay & Donnay, 1973; Brown, 1974; Allmann, 1975) haben für Oxide insofern einen gewissen Abschluss gefunden, als für zahlreiche Elemente Bindungslängen–Bindungsstärken-Funktionen bzw. die entsprechenden Parameter empirisch ermittelt worden sind (Brown & Shannon, 1973; Schröder, 1975; Brown & Wu, 1976). Die empirische Bestimmung solcher Funktionen geht davon aus, dass sich die Bindungsstärken s an einem Atom zu dessen Oxidationszahl bzw. deren Betrag aufsummieren, der in diesem Zusammenhang als Wertigkeit W aufgefasst werden kann:

$$\sum s = W, \quad (1)$$

eine Beziehung, die schon Pauling (1929) als electrostatisches Valenzprinzip für elektrostatische Valenzstärken und Ionenladungen in Ionenkristallen formuliert hat. Die Bindungsstärke ist damit der Beitrag der einzelnen Bindung zur Wertigkeit des jeweiligen Atoms. Die Bindungen in einem Festkörper bilden ein Netzwerk, für dessen Knoten, die Atome, die Wertigkeiten durch (1) bestimmt sind (Brown, 1977).

Als Beziehung zwischen Bindungslänge R und Bindungsstärke s ist häufig die Funktion

$$S = \left(\frac{R_1}{R}\right)^N \quad (2)$$

verwendet worden, die Donnay & Allmann (1970) als bereichsweise geeignete Näherung für die Funktion

$$R - R_1 = -k \log s \quad (3)$$

(Pauling, 1947) vorgeschlagen haben.

Die von Brown & Wu (1976) für Oxide bei Anwendung von (2) zusammengestellten Parameter R_1 und N erweisen sich für die verschiedenen Oxidationsstufen desselben Elements als nicht sehr stark verschieden, gemessen an der Genauigkeit, mit der sie ermittelt werden können. Es stellt sich die Frage, ob für die verschiedenen Oxidationsstufen eines Elements in seiner Bindung an Sauerstoff jeweils gemeinsame Parameter gelten. Für Molybdän–Sauerstoff-Bindungen haben Bart & Ragaini (1979) gezeigt, dass dies der Fall ist, nachdem schon Schröder (1975) seinen Auswertungen neben fünf- und sechswertigem Molybdän auch intermediäre und niedrigere Wertigkeiten zugrundegelegt hatte. Im folgenden wird gezeigt, dass in der ersten Reihe von Nebengruppenelementen entsprechendes auch für die Elemente Titan bis Eisen gilt. Über die abweichenden Verhältnisse bei den Elementen Kobalt bis Kupfer wird später berichtet.

Verfahrensweise

Zur Beantwortung der Frage nach gemeinsamen Bindungslängen–Bindungsstärken-Beziehungen wurden Kristallstrukturdaten von 166 Oxiden, Hydroxiden, Oxo-, Aqua- und anderen Komplexen der betrachteten Metalle ausgewertet, in denen das Metall ausschliesslich an Sauerstoff gebunden ist. Unter Annahme der Gültigkeit von (1) und (2) wurden daraus die Parameter R_1 und N ermittelt, wobei die Möglichkeit, verschiedene Wertigkeiten gemeinsam auszuwerten, die experimentelle Grundlage in einigen Fällen beträcht-

lich erweiterte. Stimmen Wertigkeiten oder Bindungslängen, die mit den so ermittelten Parametern berechnet sind, mit den tatsächlichen Werten hinreichend gut überein, so rechtfertigt dies nachträglich diese Verfahrensweise bzw. beantwortet die oben gestellte Frage im positiven Sinne. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die experimentell bestimmten Bindungslängen neben zufälligen Fehlern auch systematische Abweichungen aufweisen, die insbesondere durch die thermische Bewegung der Atome bedingt sein und von Fall zu Fall unterschiedliche Auswirkungen haben können. Abstandsdaten, die für die thermische Bewegung korrigiert sind, liegen nur in geringer Zahl vor. Daher sind im folgenden nur unkorrigierte Abstandswerte zugrundegelegt, entsprechend der Verfahrensweise von Brown & Shannon (1973). Die Unsicherheit in den Bindungslängen, die daraus resultiert, dürfte sich auf 0,02–0,03 Å belaufen. Wo irgend möglich, beschränkte sich die Auswertung auf Arbeiten, in denen die Standardabweichungen der Bindungslängen spezifiziert und kleiner als 0,01 Å sind. Nur aus besonderen Gründen wurde hiervon abgewichen, z.B. um eine bestimmte Koordination bzw. Wertigkeit noch zu erfassen.

Bei der Ermittlung der R_1 und N unterscheidet man zweckmässig zwischen Koordinationen, die hinsichtlich der Bindungslängen als regelmässig bzw. unregelmässig aufzufassen sind. Im Idealfall der regelmässigen Koordination sind alle Bindungslängen um ein Atom gleich, z.B. symmetrisch äquivalent, und die Koordinationszahl kann einfach abgezählt werden. Dann gilt für die Bindungsstärke

$$s = \frac{\text{Wertigkeit}}{\text{Koordinationszahl}}, \quad (4)$$

ganz entsprechend der Definition der elektrostatischen Valenzstärke im Fall der Ionenkristalle (Pauling, 1929).

Einige Wertepaare Bindungslänge/Bindungsstärke wurden im folgenden durch Anwendung von (2) und (4) auf die Sauerstoffatome erhalten. So sind z.B. die Brückensauerstoffatome in CrO_3 (Stephens & Cruickshank, 1970) nur an zwei Chromatome gebunden, so dass ihre Bindungsstärken sich zu 2 aufsummieren sollten. Die endständigen Sauerstoffatome sind nur an ein Chromatom gebunden, weisen also die Bindungsstärke 2 auf. Ähnlich können in bestimmten Dichromatstrukturen die Bindungsstärken zwischen Chrom und Brückensauerstoff 1 betragen (sofern der Sauerstoff nicht noch an andere Metallatome koordiniert ist). Die Bindungsstärken der endständigen Sauerstoffatome sollten sich dann gemäss (1) in Anwendung auf das Chromatom zu 5 aufsummieren. In der Zusammenstellung der Wertepaare für regelmässige Koordination (Tabelle 2) sind Werte für Wertigkeit und Koordinationszahl, die sich auf Sauerstoffatome beziehen, in Klammern aufgeführt.

Im Falle regelmässiger Koordination wurden mit der logarithmischen Form von (2)

$$\log s = N \log R_1 - N \log R \quad (5)$$

Ausgleichsgeraden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Soweit die Bindungslängen nicht symmetrisch äquivalent waren, beschränkte sich diese Auswertung auf Koordinationspolyeder, in denen die mittlere relative Abweichung vom Mittel der Bindungslängen kleiner als 3% war; eine Ausnahme hiervon ist in Tabelle 2 gekennzeichnet. Um eine möglichst gleichmässige Wichtung im gesamten Wertebereich zu erzielen, wurde vor der Ausgleichsrechnung jeweils über alle Koordinationspolyeder mit gleicher Wertigkeit des Zentralatoms und gleicher Koordinationszahl gemittelt. Hierauf bezieht sich die Angabe der niedrigsten und höchsten \bar{R} -Werte in Tabelle 2.

Im Falle der unregelmässigen Koordination wurden die Daten gemeinsam mit denen für regelmässige Koordination durch eine 'trial-and-error'-Prozedur (Fortran-Programm *TRBIL*) ausgewertet. Dabei wurde zunächst aufgrund von willkürlichen Anfangsparametern R_1 und N für jedes Koordinationspolyeder die Bindungsstärkensumme berechnet. Danach wurden die Parameter systematisch variiert, bis Änderungen um 0,001 Å bzw. $\pm 0,001$ keine Verkleinerung der Summe der Abweichungsquadrate (Quadrate der Differenzen von Bindungsstärkensumme und Wertigkeit) mehr bewirkten.

Ergebnisse

Tabelle 1 enthält die gemäss Gleichung (2) für regelmässige Koordination bzw. unter Einbeziehung aller Koordinationen berechneten Parameter sowie gerundete Werte. Bei Mangan tritt eine systematische Abweichung auf: stets berechnen sich für die längsten und kürzesten Bindungen zu niedrige, für mittlere Bindungslängen dagegen zu hohe Bindungsstärken. Dies liess sich durch unterschiedliche Wichtung nicht

Tabelle 1. *Empirische Parameter R_1 (Å) und N der Sauerstoff-Bindungslängen gemäss Gleichung (2)*

(a): Ausgleichsrechnung nach (5). (b): 'trial-and-error'-Rechnung mit allen Koordinationspolyedern, (c): gerundete Werte. Die Mangan-Sauerstoff-Bindungsstärken werden besser durch (6) mit $a = 1,14$ und $b = 0,617$ Å dargestellt.

		Ti	V	Cr	Mn	Fe
R_1	(a)	1,808	1,782	1,769	1,779	1,768
	(b)	1,811	1,780	1,763	(1,772)	1,774
	(c)	1,81	1,78	1,76	-	1,775
N	(a)	5,36	5,52	5,94	5,11	5,49
	(b)	5,43	5,51	6,04	(5,20)	5,64
	(c)	5,4	5,5	6,0	-	5,6

beheben; auch (3) führte nicht zu besserer Übereinstimmung. Mit der Funktion

$$s = \left(\frac{b}{R - a} \right)^2 \quad (6)$$

verschwinden diese systematischen Abweichungen, und die Übereinstimmung wird insgesamt besser. Für die anderen Elemente führt diese Funktion dagegen zu schlechterer Übereinstimmung. Daher sind für Mangan in Tabelle 2 (gemessene und berechnete Bindungslängen für regelmässige Koordination) und in einer hinterlegten Tabelle (Bindungsstärkensummen und Wertigkeiten für alle Koordinationen sowie bibliographischen Daten) jeweils nur die nach der Gleichung

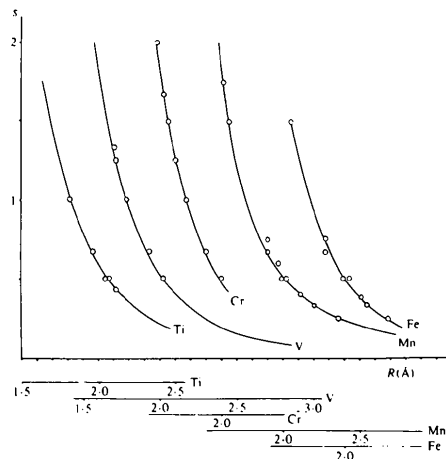


Fig. 1. Bindungslängen-Bindungsstärken-Funktionen, berechnet aus allen Koordinationen nach der Gleichung (2) bzw. für Mn nach der Gleichung (6). Als Einzelwerte eingetragen: Wertepaare für regelmässige Koordination.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Bindungslängen (Å) als Funktion der Bindungsstärke für regelmässige Koordination (Wertigkeit und Koordinationszahl für Sauerstoffatome in Klammern)

Soweit über verschiedene Verbindungen gemittelt wurde, sind die höchsten und niedrigsten mittleren Bindungslängen mit aufgeführt. Die laufenden Nummern der Verbindungen beziehen sich auf die hinterlegte Tabelle.

s	W	KZ	\bar{R}_{\min}	\bar{R}_{\max}	\bar{R}	R_{ber}	lfd. Nr.
Titan:							
0,4286	3	7	—	—	2,114	2,12	1
0,5	3	6	2,037	2,046	2,040	2,06	2-5
0,5	4	8	—	—	2,068	2,06	6
0,6667	4	6	1,942	1,984	1,958	1,95	7-14
1,0	4	4	1,803	1,808	1,806	1,81	15-16
Vanadium:							
0,5	3	6	2,010	2,025	2,022	2,02	24-29
0,6167	3,7	6	—	—	1,936	1,94	30
0,6667	4	6	—	—	1,925	1,92	31
1,25	5	4	1,691	1,735	1,711	1,71	32-42
1,0	(2)	(2)	—	—	1,775	1,78	39
1,3333	(-)	(-)	—	—	1,697	1,69	39
Chrom:							
0,5	3	6	1,948	1,998	1,977	1,98	70-76
0,6667	4	6	—	—	1,903	1,88	77
1,25	5	4	—	—	1,700	1,70	78
1,5	6	4	1,645	1,655	1,649	1,64	79-81
1,0	(2)	(2)	1,748	1,789	1,777	1,76	82-86
1,6667	(-)	(-)	1,606	1,627	1,617	1,62	83-86
2,0	(2)	(1)	—	—	1,578	1,57	82
Mangan:							
0,25	2	8	—	—	2,362	2,37	92
0,3333	2	6	2,177	2,223	2,195	2,21	93-100
0,4	2	5	—	—	2,147	2,12	101
0,5	2	4	1,999	2,041	2,020	2,01	102-103
0,5	3	6	2,002	2,003	2,003	2,01	104
0,6	3	5	—	—	1,971	1,94	105
0,75	3	4	—	—	1,897	1,85	106
0,6667	4	6	1,880	1,921	1,898	1,90	107-112
1,5	6	4	—	—	1,647	1,64	113
1,75	7	4	1,607	1,610	1,609	1,61	114-116
Eisen:							
0,25	2	8	—	—	2,291*	2,27	126
0,3333	2	6	2,130	2,162	2,148	2,16	127-133
0,5	2	4	—	—	1,991	2,01	134
0,6667	2	3	—	—	1,880	1,91	135
0,375	3	8	—	—	2,126	2,11	136
0,5	3	6	1,984	2,035	2,012	2,01	137-152
0,75	3	4	1,860	1,899	1,875	1,87	153-158
1,5	6	4	—	—	1,652	1,65	159

* Relative Abweichung vom Mittel: 3,4%.

(6) berechneten Werte enthalten.* Fig. 1 zeigt die Ausgleichskurven, die bei Auswertung aller Koordinationspolyeder berechnet sind. Als Einzelwerte sind die Wertepaare für regelmässige Koordination eingezeichnet.

Diskussion

Fig. 1 und Tabelle 2 zeigen, dass die für regelmässige Koordination berechneten Bindungsstärken gut mit den Ausgleichskurven übereinstimmen. In Tabelle 2 beträgt die mittlere Abweichung der berechneten von den gemessenen \bar{R} -Werten $\pm 0,011 \text{ \AA}$, die grösste ca $0,05 \text{ \AA}$. Die Wertigkeiten und Bindungsstärkensummen für alle Koordinationen (hinterlegtes Material) stimmen in den meisten Fällen ebenfalls sehr befriedigend überein. Die Abweichungen betragen im Mittel nur wenige Prozent. Dies entspricht im wesentlichen der Unbestimmtheit der Abstandswerte, schliesst freilich Abweichungen von über zehn Prozent in Einzelfällen nicht aus. Für den Fehler, mit dem die Parameter R_1 und N behaftet sind, liefern die Differenzen der Werte (a) und (b) in Tabelle 1 einen Hinweis. R_1 lässt sich demnach nur auf ca $0,01 \text{ \AA}$, N nur auf $0,1-0,2$ genau ermitteln. In Tabelle 1 ist unter (a) und (b) jeweils eine Stelle mehr aufgeführt; berechnete Bindungslängen sind durchweg auf $0,01 \text{ \AA}$ auf- bzw. abgerundet.

* Die letztgenannte Tabelle ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38575: 5 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Nach diesem Ergebnis bestimmt im wesentlichen die Bindungsstärke die Atomabstände zwischen Sauerstoff und den hier betrachteten Elementen, und zwar über einen weiten Bereich von Wertigkeiten und Koordinationszahlen hinweg. Einige Folgerungen und Anwendungsmöglichkeiten werden am Beispiel von Verbindungen der hier betrachteten Elemente erörtert.

(a) Bindungslängen und Ionenradien

Die Behandlung des Problems der Bindungslängen vereinfacht sich in mancher Hinsicht, wenn man die Bindungslängen nicht in Beiträge der einzelnen Atome, also Ionenradien, zerlegt, sondern sie unmittelbar als Ausdruck der Wechselwirkung zweier Atome auffasst. Benutzt man die vollständigsten verfügbaren Ionenradienstabellen (Shannon, 1976), so müssen zur Abschätzung einer Bindungslänge die Radien für die jeweilige Wertigkeit und Koordinationszahl und gegebenenfalls der Spinzustand zugrundegelegt werden. Dagegen lässt sich bei Gültigkeit von (2) oder (6) nach (4) die Bindungsstärke und damit die Bindungslänge für jede Kombination von Wertigkeit und Koordinationszahl abschätzen. In diese Rechnung geht die Koordinationszahl nur eines der beteiligten Elemente ein, und zwar als eine die Bindungsstärke definierende Grösse.

Von erheblichem Interesse ist dabei die Möglichkeit, Bindungslängen für noch nicht beobachtete Wertigkeiten oder Koordinationszahlen vorherzusagen. So lässt sich z.B. für vierwertiges Eisen in oktaedrischer Koordination eine Sauerstoff-Bindungslänge von 1,91 Å, für fünfwertiges in tetraedrischer Koordination eine von 1,71 Å erwarten. Mn_2O_7 ist seinen physikalischen Eigenschaften zufolge wie Tc_2O_7 (Krebs, 1969) aus Molekülen aufgebaut, in denen die endständigen Sauerstoffatome die Bindungsstärke 2, die Brückensauerstoffatome dagegen zwei Bindungen der Stärke 1 aufweisen. Daher sollten die Bindungslängen 1,58 bzw. 1,76 Å betragen. Bindungen der Stärke 2 (entsprechend Metall-Sauerstoff-Doppelbindungen) mit Bindungslängen von 1,57–1,59 Å sind auch in einigen anderen Fällen bekannt, z.B. für gasförmiges MnO_3F (Javan & Engelbrecht, 1954), für CrO_3 (Stephens & Cruickshank, 1970), für CrO_2Cl_2 und $VOCl_3$ in der Gasphase (Palmer, 1938), ferner für die Vanadyllionen VO^{2+} (Tachez, Théobald, Watson & Mercier, 1979; Tachez & Théobald, 1980a, b, c) bzw. VO^{3+} (Gopal & Calvo, 1972; Jordan & Calvo, 1973), wobei das letztere auch in V_2O_5 (Bachmann, Ahmed & Barnes, 1961) vorliegt. Dagegen scheint das öfters formulierte Titanylion TiO^{2+} mit einer erwarteten Bindungslänge von 1,59 Å noch nicht sicher nachgewiesen worden zu sein.

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der hier nach (2) bzw. für Mangan nach (6) berechneten Sauerstoff-Bindungslängen für verschiedene Wertig-

Tabelle 3. Berechnete Sauerstoff-Bindungslängen (Å) für verschiedene Kombinationen von Wertigkeit und Koordinationszahl sowie für Bindungen der Stärke 2 ('Doppelbindungen')

Werte, denen beobachtete gegenüberstehen, sind unterstrichen.

	KZ = 3	4	5	6	7	8	s = 2
Ti ^{II}	1,95	2,06	2,14	2,22	2,28	2,34	1,59
Ti ^{III}	1,81	1,91	1,99	<u>2,06</u>	<u>2,12</u>	2,17	
Ti ^{IV}	1,72	<u>1,81</u>	1,89	<u>1,95</u>	2,01	<u>2,06</u>	
V ^{II}	1,92	2,02	2,10	2,17	2,24	2,29	1,57
V ^{III}	1,78	1,88	1,95	<u>2,02</u>	2,08	2,13	
V ^{IV}	1,69	1,78	1,85	<u>1,92</u>	1,97	2,02	
V ^V	1,62	<u>1,71</u>	1,78	<u>1,84</u>	1,89	1,94	
Cr ^{II}	1,88	1,98	2,05	2,11	2,17	2,22	1,57
Cr ^{III}	1,76	1,85	1,92	1,98	2,03	2,07	
Cr ^{IV}	1,68	1,76	1,83	<u>1,88</u>	1,93	1,98	
Cr ^V	1,62	<u>1,70</u>	1,76	1,81	1,86	1,90	
Cr ^{VI}	1,57	<u>1,64</u>	1,71	1,76	1,81	1,85	
Mn ^{II}	1,90	<u>2,01</u>	2,12	<u>2,21</u>	2,29	<u>2,37</u>	1,58
Mn ^{III}	1,76	<u>1,85</u>	<u>1,94</u>	<u>2,01</u>	2,08	2,15	
Mn ^{IV}	1,67	1,76	1,83	<u>1,90</u>	1,96	2,01	
Mn ^V	1,62	1,69	1,76	<u>1,82</u>	1,87	1,92	
Mn ^{VI}	1,58	<u>1,64</u>	1,70	1,76	1,81	1,85	
Mn ^{VII}	1,55	<u>1,61</u>	1,66	1,71	1,76	1,80	
Fe ^{II}	1,91	<u>2,01</u>	2,09	<u>2,16</u>	2,22	<u>2,27</u>	1,57
Fe ^{III}	1,78	<u>1,87</u>	1,94	<u>2,01</u>	2,06	<u>2,11</u>	
Fe ^{IV}	1,69	<u>1,78</u>	1,85	1,91	1,96	2,01	
Fe ^V	1,62	1,71	1,78	1,83	1,88	1,93	
Fe ^{VI}	1,57	<u>1,65</u>	1,72	1,78	1,82	1,87	

keiten und Koordinationszahlen sowie für Bindungen der Stärke 2. Auf die Möglichkeit, diese Werte in Verbindung mit einem geeignet gewählten Sauerstoffradius zur Interpolation oder Extrapolation noch unbekannter Kationenradien zu benutzen, sei hier nur am Rande hingewiesen: Mit einem Sauerstoffradius von 1,37 (2) Å führen die Werte von Tabelle 3 auf Ionenradien, die mit den effektiven Ionenradien für 'high-spin'-Zustände (Shannon, 1976) zu vergleichen sind.

(b) Abschätzung von Wertigkeiten

Die Abschätzung von Wertigkeiten ist häufig, zumeist aufgrund von (3), vorgenommen worden, z.B. für Vanadiumverbindungen (Byström, Wilhelmi & Brotzen, 1950; Wadsley, 1957; Evans & Mrose, 1955, 1958; Evans, 1960; Wilhelmi, Waltersson & Kihlberg, 1971; Åsbrink, 1980; Hong & Åsbrink, 1982). Während sich mit (2) und Parametern für eine bestimmte Wertigkeit allenfalls die Übereinstimmung eines bestimmten Satzes von Abständen mit dieser feststellen lässt, können die Parameter aus Tabelle 1 – ähnlich wie (3) und mit ähnlichem Ergebnis – dazu benutzt werden, Wertigkeiten auch zahlenmässig abzuschätzen. So findet man z.B. für die metallisch leitenden Formen der Oxide Ti_4O_7 bzw. V_4O_7 (Marezio, McWhan, Dernier & Remeika, 1973a, b) bei allen Metallatomen Bindungsstärkensummen nahe der mittleren Wertigkeit von 3,5 (s. unten, Tabelle 4). Diese

Verbindungen stellen zugleich Beispiele für nicht-ganzzahlige mittlere Wertigkeiten dar, wie sie verschiedentlich gefunden werden, z.B. für $\text{VO}_{1,7}(\text{OH})_{0,3}$ (Range & Zintl, 1983).

(c) Physikalische Eigenschaften

Der temperaturabhängige Übergang Halbleiter-Metall, den die Oxide Ti_4O_7 und V_4O_7 zeigen, ist von Marezio, McWhan, Dernier & Remeika (1973a, b) hinsichtlich seiner strukturellen Aspekte untersucht und unter dem Gesichtspunkt lokalisierter Ladungen bzw. Wertigkeiten diskutiert worden. Berechnet man die Bindungsstärkensummen im einzelnen, so zeigen sie deutlich den Valenzausgleich in der metallisch leitenden Phase, der von Wertigkeiten, die nur in Näherung 3 bzw. 4 betragen, nahe an den Mittelwert von 3,5 heranführt (Tabelle 4).

Ein ganz anderer Aspekt des Übergangs Halbleiter-Metall wird bei den mit Perowskitstruktur kristallisierenden Titanaten(III) der Seltenen Erden und des Yttriums (MacLean, Ng & Greedan, 1979) erkennbar (Tabelle 5). Der Einbau des grösseren Lanthanatoms, mit dem das Auftreten der metallischen Leitfähigkeit verknüpft ist, wirkt ähnlich wie ein äusserer Druck und führt am Titan zu einer Verkürzung der mittleren Bindungslänge von *ca* 2,04 auf *ca* 2,02 Å und zu einer

Tabelle 4. Valenzausgleich beim Übergang Halbleiter-Metall (Bindungslängen nach Marezio *et al.*, 1973a,b)

Für die kristallographisch verschiedenen Metallatome ist jeweils $\sum s$ (*R*) aufgeführt.

	Ti_4O_7	V_4O_7
120 K (Ti_4O_7)	3,13	3,79
bzw. 200 K (V_4O_7)	3,98	3,26
(Halbleiter)	3,19	3,81
	3,89	3,17
	$3,55 \pm 0,45$	$3,51 \pm 0,34$
298 K	3,50	3,53
(Metall)	3,47	3,38
	3,60	3,63
	3,48	3,48
	$3,51 \pm 0,06$	$3,51 \pm 0,10$

Tabelle 5. Ti—O-Bindungsstärkensummen in YTlO_3 und Seltenerdtitanaten(III) mit Perowskitstruktur (Bindungslängen nach MacLean *et al.*, 1979)

	\bar{R} (Å)	$\sum s$	
YTlO_3	2,039	3,17	Halbleiter
GdTlO_3	2,037	3,16	
SmTlO_3	2,039	3,17	
NdTlO_3	2,022	3,30	
LaTlO_3	2,018	3,33	Metall

Erhöhung der Bindungsstärkensumme von 3,17 auf 3,33. Eine mögliche Deutung [die freilich der allgemeinen Gültigkeit von (1) widerspricht] besteht darin, dass die Wertigkeit des Titans hier erhöht ist und die überschüssigen Elektronen im Gitter delokalisiert sind, eine Vorstellung, die mit der Fähigkeit anderer Halbleiter, unter Druck in metallische Formen überzugehen, gut vereinbar ist. Ähnlich lassen sich auch die Bindungslängen in TiO (mit NaCl-Struktur) und VO mit den metallähnlichen Eigenschaften dieser Oxide in Verbindung bringen. Für Ti^{II} bzw. V^{II} in oktaedrischer Sauerstoffkoordination berechnen sich Bindungslängen, die mit 2,22 bzw. 2,17 Å erheblich über den beobachteten Werten von 2,093 bzw. 2,032 Å (Loehman, Rao & Honig, 1969) liegen. Die unvollständige Besetzung beider Teilgitter dieser Verbindungen [nach Loehman *et al.* (1969) für TiO 85,7%, für VO 85,5%; ähnliche Werte auch bei Ehrlich (1939) sowie Straumanis & Li (1960)] lässt stärkere, d.h. kürzere Bindungen erwarten. Die hierfür mit Bindungsstärken von *ca* 0,39 statt $\frac{1}{4}$ berechneten Bindungslängen betragen 2,16 Å (TiO) bzw. 2,11 Å (VO), d.h. die Fehlordnung reicht zur Erklärung der kurzen Abstände nicht aus. Eine Berechnung der Bindungsstärkensummen aus den beobachteten Bindungslängen unter Berücksichtigung der Defektstruktur führt auf Werte von 2,34 für TiO bzw. von 2,48 für VO. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen höherwertiger Metallatome, wie es für andere Phasen im System Ti—O, nicht aber für TiO selbst diskutiert worden ist (Ehrlich, 1939; Straumanis & Li, 1960). Ähnlich wie im Fall der Seltenerdtitanate(III) kann angenommen werden, dass (bei Zweiwertigkeit der Sauerstoffatome) die überschüssigen Elektronen im Gitter verhältnismässig beweglich sind.

(d) Ein theoretischer Gesichtspunkt

Die hier beschriebenen Zusammenhänge sind empirischer Art und haben keine erkennbaren theoretischen Grundlagen (vgl. Donnay & Donnay, 1973). Überraschenderweise sind hier Bindungen ziemlich unterschiedlichen Charakters hinsichtlich ihrer Bindungslängen durch einfache Beziehungen verknüpft, z.B. die Mn—O-Bindung des zweiwertigen Mangans in achtfacher oder sechsfacher Koordination mit den Bindungen in MnO_4^{2-} oder MnO_4^- bzw. MnO_3F , die man im allgemeinen für deutlich stärker kovalent hält. Die Schwierigkeit, den Bindungscharakter in solchen Fällen näher zu bestimmen, ist auch der Grund dafür, die Bindungsstärke aufgrund der Oxidationszahl zu definieren, deren formaler Charakter offensichtlich ist. Die hier diskutierten Zusammenhänge verknüpfen nun diese formale Grösse mit den beobachtbaren Bindungslängen so eng, dass daraus ihr Betrag unmittelbar bestimmt werden kann. Zumindest wo dies der Fall ist, scheint daher der Oxidationszahl eine realere

Bedeutung zuzukommen als ihre formale Definition erkennen lässt.

Ich danke dem Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt für Rechenzeit an der DEC 1091, mit der die umfangreicheren Rechnungen ausgeführt wurden.

Literatur

- ALLMANN, R. (1975). *Monatsh. Chem.* **106**, 779–793.
 ÅSBRINK, S. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1332–1339.
 BACHMANN, H. G., AHMED, F. R. & BARNES, W. H. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 110–131.
 BART, J. C. J. & RAGAINI, V. (1979). *Inorg. Chim. Acta*, **36**, 261–265.
 BROWN, I. D. (1974). *J. Solid State Chem.* **11**, 214–233.
 BROWN, I. D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1305–1310.
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
 BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.
 BYSTRÖM, A., WILHELMI, K.-A. & BROTZEN, O. (1950). *Acta Chem. Scand.* **4**, 1119–1130.
 DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1003–1015.
 DONNAY, G. & DONNAY, J. D. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1417–1425.
 EHRLICH, P. (1939). *Z. Elektrochem.* **45**, 362–370.
 EVANS, H. T. JR (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 257–277.
 EVANS, H. T. JR & MROSE, M. E. (1955). *Am. Mineral.* **40**, 861–875.
 EVANS, H. T. JR & MROSE, M. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 56–57.
 GOPAL, R. & CALVO, C. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 432–435.
 HONG, S.-H. & ÅSBRINK, S. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 713–719.
 JAVAN, A. & ENGELBRECHT, A. (1954). *Phys. Rev.* **96**, 649–658.
 JORDAN, B. & CALVO, C. (1973). *Can. J. Chem.* **51**, 2621–2625.
 KREBS, B. (1969). *Angew. Chem.* **81**, 328–329.
 LOEHMAN, R. E., RAO, C. N. R. & HONIG, J. M. (1969). *J. Phys. Chem.* **73**, 1781–1784.
 MACLEAN, D. A., NG, H.-N. & GREEDAN, J. E. (1979). *J. Solid State Chem.* **30**, 35–44.
 MAREZIO, M., MCWHAN, D. B., DERNIER, P. D. & REMEIKA, J. P. (1973a). *J. Solid State Chem.* **6**, 213–221.
 MAREZIO, M., MCWHAN, D. B., DERNIER, P. D. & REMEIKA, J. P. (1973b). *J. Solid State Chem.* **6**, 419–429.
 PALMER, K. J. (1938). *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2360–2369.
 PAULING, L. (1929). *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1010–1026.
 PAULING, L. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542–553.
 PYATENKO, YU. A. (1972). *Kristallografiya*, **17**, 773–779.
 RANGE, K. J. & ZINTL, R. (1983). *Mater. Res. Bull.* **18**, 411–419.
 SCHRÖDER, F. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2294–2309.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 STEPHENS, J. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 222–226.
 STRAUMANIS, M. E. & LI, H. W. (1960). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **305**, 143–147.
 TACHEZ, M. & THÉOBALD, F. (1980a). *Acta Cryst.* **B36**, 249–254.
 TACHEZ, M. & THÉOBALD, F. (1980b). *Acta Cryst.* **B36**, 1757–1761.
 TACHEZ, M. & THÉOBALD, F. (1980c). *Acta Cryst.* **B36**, 2873–2880.
 TACHEZ, M., THÉOBALD, F., WATSON, K. J. & MERCIER, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1545–1550.
 WADSLEY, A. D. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 261–270.
 WILHELMI, K.-A., WALTERSSON, K. & KIHLBORG, L. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 2675–2687.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 385–389.

Acta Cryst. (1983). **B39**, 669–674

Topological Analysis of Crystal Structures

BY WERNER H. BAUR

Department of Geological Sciences, Box 4348, University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois 60680, USA

AND EKKEHART TILLMANN AND WOLFGANG HOFMEISTER

Institut für Geowissenschaften, Postfach 3980, Universität Mainz, D-6500 Mainz, Federal Republic of Germany

(Received 10 September 1982; accepted 10 June 1983)

Abstract

Topological analysis of crystal structures is used for studying the topological symmetry of complex ionic compounds. Such analysis can show either that the topology of the arrangement will not allow the structure to be described in a more highly symmetric space group or that the crystalline arrangement would allow a higher symmetry. In the first case the analysis gives a proof that the structure is already described in the

highest admissible space group. In the second case the diffraction evidence must be evaluated in order to ascertain whether or not a higher space-group symmetry is actually realized. A topological analysis of various complex compounds shows that a distinction should be made between those which are only topologically complex and those which are both topologically and geometrically complex. Pauling's rule V, the rule of parsimony, is shown to be of limited value in its application to complex ionic compounds.