

Empirische Beziehungen zu den Bindungslängen in Oxiden. 2. Leichtere Hauptgruppenelemente sowie Kobalt, Nickel und Kupfer

VON MARTIN TRÖMEL

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

(Eingegangen am 17. Oktober 1983; angenommen am 5. März 1984)

Abstract

Common bond-length–bond-strength relationships for different oxidation states in crystalline and molecular oxygen compounds of nitrogen, phosphorus, sulfur, and chlorine have been derived. A similar relation applies to inorganic carbon, and another to Cu^{II} and Cu^{III} . For Cu^{I} as well as for several oxidation states of Co and Ni there are large deviations, which in the case of Co^{III} compounds are probably due to low-spin configurations.

Einleitung

Im ersten Teil dieser Arbeit (Trömel, 1983a) wurde gezeigt, dass die Sauerstoff-Bindungslängen der 3d-Elemente Titan bis Eisen sich – unabhängig von deren Oxidationsstufe – in guter Näherung als Funktion der Bindungsstärke ('bond valence' nach Donnay & Allmann, 1970) darstellen lassen, so dass im Falle regelmässiger Koordination die Bindungslänge eine einfache Funktion von Wertigkeit und Koordinationszahl ist. Im folgenden wird die Anwendbarkeit entsprechender Beziehungen auf leichtere Hauptgruppenelemente erörtert, soweit sie gegenüber Sauerstoff in unterschiedlichen Wertigkeiten auftreten (Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Chlor). Die Verhältnisse bei einigen weiteren Nebengruppenelementen, bei denen Abweichungen von solchen Beziehungen auftreten (Kobalt, Nickel und Kupfer) werden ebenfalls diskutiert. Für die Auswahl der hier betrachteten Hauptgruppenelemente war massgeblich, dass bei ihnen die Auswirkungen 'sekundärer' Bindungen (Alcock, 1972) stärker zurücktreten (diese sind erheblich länger als die primären), so dass sie hier ausser Betracht bleiben können. Molekülstrukturen von Sauerstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente, die in der Gasphase untersucht wurden, sind in die folgende Auswertung mit einbezogen.

Auswertung

Die Auswertung der Strukturdaten beruht auf den früher (Trömel, 1983a) beschriebenen Grundlagen. Die Bindungsstärke s wird als Beitrag der jeweiligen

Bindung zur Wertigkeit W (diese definiert als Betrag der Oxidationszahl) aufgefasst. Daher sollte die Summe der Bindungsstärken für jedes Atom gleich der Wertigkeit sein. Als Bindungslängen–Bindungsstärken-Funktion ist ausschliesslich

$$s(R) = \left(\frac{R_1}{R}\right)^N \quad (1)$$

verwendet, wobei R_1 (die Länge einer Bindung mit $s=1$) und N die Parameter darstellen, die den experimentell bestimmten Abständen anzupassen sind. Im Falle regelmässiger Koordination (mittlere relative Abweichung der Abstände vom Mittel $\leq 3\%$) wurden Wertepaare für s und R mit

$$s = \frac{\text{Wertigkeit}}{\text{Koordinationszahl}} \quad (2)$$

berechnet und aus diesen mit der logarithmischen Form von Gleichung (1)

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

Ausgleichsgeraden nach der Methode der Kleinsten Quadrate und daraus R_1 und N bestimmt. Hierzu wurde über Koordinationspolyeder mit gleicher Wertigkeit und Koordinationszahl des Zentralatoms gemittelt, so dass jede dieser Kombinationen mit gleichem Gewicht in die Rechnung einging. Alle Koordinationspolyeder wurden ausserdem gemeinsam nach der früher beschriebenen 'trial and error'-Prozedur ausgewertet, wobei die Übereinstimmung zwischen Bindungsstärkensumme und Wertigkeit optimiert wurde. Bei dieser Auswertung erhält jedes Koordinationspolyeder gleiches Gewicht. Zugrundegelegt wurden Strukturdaten von 270 Verbindungen (Stickstoff 54, Phosphor 52, Schwefel 61, Chlor 27, Kobalt 21, Nickel 16, Kupfer 39). Wo Strukturdaten in ausreichender Zahl zur Verfügung standen, wurde eine Auswahl unter dem Gesichtspunkt getroffen, dass jede charakteristische Koordination durch mehrere Beispiele belegt sein sollte, wo irgend möglich mit Standardabweichungen der Bindungslängen $\leq 0,01$ Å. Fehlgeordnete Strukturen wurden im allgemeinen nicht ausgewertet (eine Ausnahme wird unten erörtert). Wie früher sind nur

Atomabstände zugrundegelegt, die nicht für thermische Bewegung korrigiert sind. Unterschiede in der Methode der Strukturbestimmung sind nicht berücksichtigt. Für Molekülstrukturen ist soweit wie möglich eine kritische Zusammenstellung solcher Daten (Harmony, Laurie, Kuczkowski, Schwendeman, Ramsay, Lovas, Lafferty & Maki, 1979) zugrundegelegt. Einige wenig stabile, sehr reaktionsfähige Spezies, die nur aus spektroskopischen Daten bekannt sind (PO, SO, S₂O₂, ClO), ausserdem auch ClO₂, weisen zum Teil erheblich längere Bindungen auf und sind in die Berechnung der Parameter hier nicht einbezogen. Ausser Betracht bleiben mussten Strukturen, in denen das Zentralatom ausser an Sauerstoff noch an andere Atome gebunden ist, da der Beitrag dieser Bindungen im allgemeinen nicht abgeschätzt werden kann. Ausnahmen bilden lediglich eine Reihe von Molekülstrukturen (Oxidhalogenide, Hydroxylamin, salpetrige Säure) sowie mehrere Verbindungen mit Bindungen zwischen gleichen Atomen (z.B. Hypophosphate und Dithionate). Bei letzteren konnte die Summe aller Sauerstoff-Bindungsstärken der Wertigkeitssumme der Zentralatome gegenübergestellt bzw. Gleichung (2) auf die Summen von Wertigkeiten und Sauerstoffkoordinationszahlen angewandt werden.

Ergebnisse

Tabelle 1 enthält die gemeinsamen Parameter für verschiedene Oxidationsstufen sowie gerundete Werte. Zu den Verhältnissen bei Kohlenstoff, Kobalt und Nickel s. unten. In Tabelle 2 sind die Bindungslängen für regelmässige Koordination denen gegenübergestellt, die aus den gerundeten Parametern berechnet wurden. Aufgeführt sind s [Bindungsstärke gemäss Gleichung (2)], W (Wertigkeit), KZ (Koordinationszahl), \bar{R}_{\min} und \bar{R}_{\max} (niedrigster und höchster Mittelwert des Abstandes bei den verschiedenen Koordinationspolyedern), \bar{R} (beobachtete Bindungslänge, gemittelt über alle Koordinationspolyeder), R_{ber} [berechneter Abstand gemäss Gleichung (1)] und Nr. (laufende Nummer in der hinterlegten Tabelle). Bei Daten, die sich auf Sauerstoffatome beziehen, sind W und KZ in Klammern aufgeführt. Berechnete Bindungslängen, die von den experimentellen stark abweichen (s. unten), sind ebenfalls in Klammern gesetzt. Die hinterlegte Tabelle enthält Wertigkeiten und Bindungsstärkensummen, berechnet mit den gleichen Parametern wie oben für alle Koordinationspolyeder, sowie bibliographische Daten.*

Bei den Hauptgruppenelementen führt die Einbeziehung einer grösseren Zahl von Molekülstruk-

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

(a): Ausgleichsrechnung für regelmässige Koordination nach Gleichung (3), (b): 'trial-and-error'-Rechnungen mit allen Koordinationspolyedern, (c): gerundete Werte.

| | N | P | S | Cl | Cu ^{II} /Cu ^{III} |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------------|
| R_1 (a) | 1,475 | 1,624 | 1,617 | 1,714 | — |
| (b) | 1,479 | 1,606 | 1,618 | 1,715 | 1,760 |
| (c) | 1,48 | 1,62 | 1,62 | 1,71 | 1,76 |
| N (a) | 2,91 | 4,98 | 5,08 | 3,50 | — |
| (b) | 2,93 | 4,98 | 4,63 | 3,31 | 7,14 |
| (c) | 2,9 | 5,0 | 4,9 | 3,4 | 7,1 |

turen zu einigen Abweichungen gegenüber einer vorläufigen Auswertung (Trömel, 1983b). Die 'trial and error'-Rechnung und die Ausgleichsrechnung nach Gleichung (3) ergeben zum Teil differierende Werte als Folge der verschiedenen Wichtung, die im ersten Fall zur Anpassung an häufigere, im zweiten Fall an ungewöhnliche Wertigkeiten und Koordinationszahlen führt. Bei der Rundung wurden diese Werte gemittelt. Zu einzelnen Elementen einige Bemerkungen.

Stickstoff

NO⁺ und NO₂⁺ werfen ein grundsätzliches Problem auf, da sich nach Gleichung (2) für Stickstoff bzw. Sauerstoff verschiedene Werte von s errechnen. Der Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehung ordnen sich nur die für Stickstoff berechneten Werte ein. Der Ansatz, dass die Bindungsstärke den Beitrag zur Wertigkeit des jeweiligen Atoms darstellt, erscheint hier für die Sauerstoffatome verletzt. Eine ähnliche Annahme war früher schon bei der Interpretation der metallähnlichen Eigenschaften von TiO und VO notwendig (Trömel, 1983a). Die Bindungslänge in NO⁺ scheint bisher nur aus fehlgeordneten Strukturen bekannt zu sein. Hier liegt der Bindungsabstand von 0,997 Å in NOAlCl₄ (Barbier, Mairesse & Wignacourt, 1976) zugrunde, wo sich NO⁺ auf zwei Lagen verteilt. Poll (1983) bestimmte den entsprechenden Abstand in NOF.4HF in vierfach fehlgeordneter Lage sehr gut übereinstimmend zu 1,003 Å, in sechsfach fehlgeordneter in NOF.3HF dagegen zu 0,946 Å. Für NO₂⁺ wird die Bindungslänge in NO₂ClO₄ (Truter, Cruickshank & Jeffrey, 1960) als die zuverlässigste angesehen.

Auffällig ist die kurze Bindungslänge in Nitriten. Sie wurde an Beispielen bestimmt, in denen der Stickstoff nur an Sauerstoff gebunden vorliegt, also an einfachen Nitriten und einem Nitritokomplex. Nitrokomplexe sind wegen der Metall-Stickstoff-Bindungen trotz ähnlicher Bindungslängen hier nicht berücksichtigt. Die mittlere Bindungslänge in den Nitriten ist mit 1,24 Å um ca 0,05 Å kürzer als der berechnete Wert, der auch durch die Bindungslängen von Bindungen mit $s = 1,5$ in einigen wasserfreien

* Diese Tabelle ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP39297: 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

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

Soweit über verschiedene Koordinationspolyeder gemittelt wurde, sind die höchsten und niedrigsten mittleren Bindungslängen mit aufgeführt. Die Nummern beziehen sich auf die hinterlegte Tabelle. (B) bzw. (E) bezeichnen Brücken- bzw. endständige Sauerstoffatome.

| | s | W | KZ | \bar{R}_{\min} | \bar{R}_{\max} | \bar{R} | R_{ber} | Nr. | Verbindungen |
|-------------|-----------|-----|-----|------------------|------------------|-----------|------------------|-------------------|---|
| Stickstoff: | 1,0 | (2) | (2) | 1,432 | 1,476 | 1,455 | 1,48 | 1-4 | N ₂ O ₂ (B), NH ₂ OH, HNO ₂ |
| | 1,25 | 5 | 4 | — | — | 1,384 | 1,37 | 5 | Na ₃ NO ₄ |
| | 1,5 | 3 | 2 | 1,239 | 1,249 | 1,242 | (1,29) | 6-8 | Nitrite |
| | 1,5 | — | — | 1,270 | 1,306 | 1,289 | 1,29 | 9-11 | wasserfreie Nitrate (B) |
| | 1,6667 | 5 | 3 | 1,212 | 1,259 | 1,244 | 1,24 | 12-35 | Nitrate |
| | 2,0 | (2) | (1) | 1,136 | 1,212 | 1,178 | 1,17 | 4, 9-11, 36-45 | u.a. wasserfreie Nitrate (E), Oxide, Oxidhalogenide |
| | 2,0 | 4 | 2 | 1,17 | 1,197 | 1,183 | 1,17 | 46-48 | NO ₂ , N ₂ O ₄ |
| | 2,5 | 5 | 2 | — | — | 1,084 | 1,08 | 49 | NO ₂ ClO ₄ |
| | 3,0 | 3 | 1 | — | — | 0,997 | 1,01 | 50 | NOAlCl ₄ |
| | Phosphor: | 1,0 | 3 | 3 | 1,638 | 1,66 | 1,653 | 1,62 | 55-58 |
| 1,0 | | (2) | (2) | 1,575 | 1,625 | 1,593 | 1,62 | 60-73 | Meta-, Diphosphate (B) |
| 1,25 | | 5 | 4 | 1,522 | 1,548 | 1,539 | 1,55 | 74-96 | Orthophosphate |
| 1,3333 | | — | — | 1,523 | — | 1,527 | 1,53 | 97-99 | Hypophosphate |
| 1,375 | | — | — | — | — | 1,533 | 1,52 | 100 | Na ₃ P ₃ O ₈ ·14H ₂ O |
| 2,0 | | (2) | (1) | 1,40 | 1,476 | 1,425 | 1,41 | 56, 57, 101-103 | P ₄ O _n , n = 8-10 (E), Oxidhalogenide |
| 2,0 | | 4 | 2 | 1,430 | 1,434 | 1,432 | 1,42 | 158-163 | u.a. |
| Schwefel: | 1,0 | (2) | (2) | 1,61 | 1,645 | 1,624 | 1,62 | 107-113 | SO ₃ , Disulfate (B) u.a. |
| | 1,3333 | 4 | 3 | 1,504 | 1,543 | 1,527 | 1,53 | 114-123 | Sulfite |
| | 1,5 | 6 | 4 | 1,459 | 1,481 | 1,473 | 1,49 | 124-150 | Sulfate |
| | 1,6667 | — | — | 1,444 | 1,465 | 1,451 | 1,46 | 151-157 | Dithionate |
| | 2,0 | (2) | (1) | 1,37 | 1,45 | 1,406 | 1,42 | 107, 108, 158-163 | SO ₃ (E), Oxidhalogenide u.a. |
| | 2,0 | 4 | 2 | 1,430 | 1,434 | 1,432 | 1,42 | 164-165 | SO ₂ |
| | 2,0 | 6 | 3 | — | — | 1,420 | 1,42 | 166 | SO ₃ |
| Chlor: | 1,0 | (2) | (2) | — | — | 1,709 | 1,71 | 168 | Cl ₂ O ₂ (B) |
| | 1,0 | 1 | 1 | 1,690 | 1,700 | 1,693 | 1,71 | 169-171 | Cl ₂ O(B), HOCl, CH ₃ OCl |
| | 1,5 | 3 | 2 | 1,561 | 1,585 | 1,570 | (1,52) | 172-174 | Chlorite |
| | 1,6667 | 5 | 3 | 1,475 | 1,487 | 1,483 | 1,47 | 175-178 | Chlorate |
| | 1,75 | 7 | 4 | 1,421 | 1,464 | 1,437 | 1,45 | 179-190 | Perchlorate |
| | 2,0 | (2) | (1) | 1,404 | 1,418 | 1,409 | 1,39 | 168, 191-193 | Cl ₂ O ₂ (E), HClO ₄ , Oxidfluoride |
| | 2,0 | 4 | 2 | — | — | 1,471 | (1,39) | 194 | ClO ₂ |
| | 2,0 | 6 | 3 | — | — | 1,420 | 1,42 | 166 | SO ₃ |
| Kobalt: | 0,3333 | 2 | 6 | 2,098 | 2,119 | 2,111 | 2,11 | 195-201 | |
| | 0,5 | 2 | 4 | 1,943 | 1,975 | 1,959 | 1,96 | 202-204 | |
| | 0,6667 | 2 | 3 | 1,862* | 1,863 | 1,863 | 1,86 | 205, 206* | |
| | 0,5 | 3 | 6 | 1,893 | 1,912 | 1,905 | (1,96) | 204, 207, 208 | |
| | 0,75 | 3 | 4 | — | — | 1,883 | (1,82) | 209 | |
| | 0,6667 | 4 | 6 | — | — | 1,874 | 1,86 | 210 | |
| | 1,0 | 4 | 4 | 1,778 | 1,805 | 1,788 | (1,73) | 211-213 | |
| | 1,0 | 4 | 4 | 1,65 | 1,66 | 1,655 | (1,73) | 214, 215 | |
| | 0,3333 | 2 | 6 | 2,043 | 2,089 | 2,064 | 2,06 | 216-226 | |
| | 1,0 | 2 | 2 | — | — | 1,68 | 1,68 | 227 | |
| Nickel: | 0,5 | 3 | 6 | — | — | 2,024 | (1,91) | 228 | |
| | 0,75 | 3 | 4 | 1,867 | 1,896 | 1,882 | (1,77) | 229-230 | |
| | 0,6667 | 4 | 6 | — | — | 1,864 | (1,81) | 231 | |
| | 0,5 | 1 | 2 | 1,835 | 1,861 | 1,851 | (1,94) | 232-235 | |
| | 0,4 | 2 | 5 | — | — | 2,013 | 2,01 | 236 | |
| Kupfer: | 0,5 | 2 | 4 | 1,927 | 1,956 | 1,942 | 1,94 | 237-241 | |
| | 0,5 | 3 | 6 | — | — | 1,943 | 1,94 | 266 | |
| | 0,75 | 3 | 4 | 1,84 | 1,85 | 1,845 | 1,84 | 267, 268 | |

* Relative Abweichung vom Mittel: 3,7%.

Nitraten bestätigt wird. Die Bindungslänge der Nitrite muss daher als signifikante Ausnahme von der Regel angesehen werden.

Chlor

Die Parameter in Tabelle 1 beschreiben die Bindungslängen in erster Näherung, doch sind hier die

Abweichungen grösser als bei den anderen Elementen, insbesondere in den Chloriten und in ClO₂. Anzumerken ist, dass bei Beschränkung auf Oxokomplexe (Chlorite, Chlorate, Perchlorate) deren Bindungslängen mit den stark abweichenden Parametern $R_1 = 1,97 \text{ \AA}$ und $N = 1,8$ sehr genau wiedergegeben werden.

Kohlenstoff

Für dieses Element wurde keine eigene Berechnung ausgeführt. Brown & Wu (1976) geben für C^{IV}-O-Bindungen die Parameter $R_1 = 1,378 \text{ \AA}$ und $N = 4,065$ an. Hier stellt sich die Frage, ob diese auch für andere Oxidationsstufen des Kohlenstoffs gelten. Für $s = 2$ führen diese Parameter auf eine Bindungslänge von $1,16 \text{ \AA}$. Experimentelle Werte für einfache, insbesondere 'anorganische' Kohlenstoffverbindungen (Tabelle 3) zeigen keinen Unterschied für verschiedene Oxidationsstufen des Kohlenstoffs. Man findet aber in den meisten organischen Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Ester) deutlich längere C=O-Abstände, so dass die Bindungslänge für diese Fälle zu $1,23(1) \text{ \AA}$ angegeben wird (vgl. *International Tables for X-ray Crystallography*, 1968). Die Bindungslängen in Carbonaten entsprechen mit $1,284(18) \text{ \AA}$ (Zemann, 1981) dem berechneten Wert von $1,28 \text{ \AA}$. Für $s = 1$ stimmt die berechnete Bindungslänge ($1,38 \text{ \AA}$) gut mit der in aromatischen Verbindungen überein, für die $1,36(1) \text{ \AA}$ angegeben werden. Dagegen zeigen zahlreiche aliphatische Verbindungen (Alkohole, Ester, Ether) wiederum deutlich längere Bindungen mit einem Mittelwert von $1,43(1) \text{ \AA}$ (*International Tables*, 1968). Man kann daher die Parameter nach Brown & Wu (1976) auch auf verschiedene Oxidationsstufen des Kohlenstoffs anwenden, aber nur mit der schwerwiegenden Einschränkung, dass die meisten organischen Verbindungen längere Bindungen aufweisen.

Kobalt und Nickel

Die Sauerstoff-Bindungslängen dieser Metalle im zweiwertigen Zustand lassen sich mit $R_1 = 1,73$ bzw. $1,68 \text{ \AA}$ und $N = 5,5$ bzw. $5,3$ wiedergeben, was mit den Parametern von Brown & Wu (1976) sehr gut übereinstimmt. Andere Wertigkeitsstufen zeigen jedoch fast durchweg starke Abweichungen. Für oktaedrisch koordiniertes Co^{III} liegen die Bindungslängen bei rechnerisch gleicher Bindungsstärke um $ca 0,05 \text{ \AA}$ niedriger als für Co^{II} in tetraedrischer Koordination. Bei tetraedrisch koordiniertem Co^{IV} weicht ein Teil der Abstände um $ca 0,06 \text{ \AA}$ zu höheren, ein anderer ähnlich stark zu niedrigeren Werten ab (in Tabelle 2 getrennt aufgeführt). Abweichungen dieser Grösse waren bei den Elementen Titan bis Eisen in keinem Fall zu verzeichnen.

Kupfer

Nur wenige Beispiele der Cu^{II}-O-Koordination können als regelmässig (planar-quadratisch) aufgefasst werden. In der Regel ergänzen noch ein oder zwei weitere Sauerstoffatome in grösseren Abständen diese Anordnungen zu unregelmässigen Koordinationen. Die Auswertung ergab die Parameter in Tabelle 1, die von denen nach Brown & Wu (1976)

Tabelle 3. C-O-Bindungen mit $s = 2$

Abstandswerte, soweit nicht anders angegeben, nach Harmony *et al.* (1979).

| Verbindung | R (Å) | |
|--|------------|-------------------------------|
| Mit vierwertigem Kohlenstoff: | | |
| CO ₂ , gasf. | 1,162 | Simon & Peters (1980) |
| CO ₂ , krist. | 1,155 | |
| COS | 1,157 | |
| COSe | 1,157 | |
| COF ₂ | 1,170 | |
| COCIF | 1,162 | van Dohlen & Carpenter (1955) |
| COCl ₂ | 1,166 | |
| COBr ₂ | 1,172 | |
| HNCO, gasf. | 1,166 | |
| HNCO, krist. | 1,184 | |
| CINCO | 1,162 | |
| Mittel: | 1,165 (8) | |
| Mit Kohlenstoff in niedrigeren Oxidationsstufen: | | |
| CO | 1,131 | Livingston & Rao (1959) |
| C ₃ O ₂ | 1,16 | |
| Keten | 1,15 | Arendale & Fletcher (1953) |
| Methylketen | 1,171 | Hagen & Hedberg (1973a) |
| Dimethylketen | 1,171 | |
| Oxalylchlorid | 1,181 | |
| Oxalylbromid | 1,177 | Hagen & Hedberg (1973b) |
| Mittel: | 1,163 (18) | |

erheblich abweichen. Die wenigen Strukturdaten für Cu^{III}-O-Verbindungen erscheinen relativ unsicher und sind zur Ermittlung der Parameter hier nicht herangezogen, führen aber mit den Cu^{II}-O-Parametern mit einer Ausnahme zu recht befriedigender Übereinstimmung in den Bindungsstärkensummen (hinterlegte Tabelle) bzw. Abständen (Tabelle 2). Ganz unverträglich mit den für Cu^{II} berechneten Parametern ist dagegen die Sauerstoff-Koordination des einwertigen Kupfers. Hier liegt durchweg eine lineare Anordnung mit einem mittleren Abstand von $1,85(1) \text{ \AA}$ vor, der um $0,09 \text{ \AA}$ kürzer ist als der berechnete.

Diskussion

Gemeinsame Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehungen für verschiedene Oxidationsstufen gelten bei den hier betrachteten Elementen für die Sauerstoff-Bindungslängen von Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Chlor (Trömel, 1983b) sowie mit Einschränkungen noch für Kohlenstoff und Kupfer. Ausser auf kristalline Verbindungen können sie auch auf zahlreiche Moleküle in der Gasphase angewandt werden. So weit ihre Gültigkeit reicht, bestimmen im wesentlichen die Bindungsstärken die Bindungslängen. Dabei kann die Bindungsstärke nicht der Bindungsordnung gleichgesetzt werden (diese beträgt z.B. in NO 2,5, während $s = 2$ ist). Vielmehr wird sie letztlich auf die Oxidationszahl zurückgeführt. Diese zunächst ganz formale Grösse erhält durch ihre enge Verknüpfung mit der experimentell bestimmbar Bindungslänge eine ähnlich reale Bedeutung wie schon früher bei anderen Nebengruppenelementen

Tabelle 4. Co^{II} - und Co^{III} -Sauerstoff-Abstände (Å), berechnet mit einem mittleren Sauerstoffradius von 1,37 Å aus Ionenradien nach Shannon (1976) bzw. beobachtet (Mittelwerte)

| | berechnet | | beobachtet |
|--|-------------|------------|------------|
| | 'high spin' | 'low spin' | |
| Co^{II} , tetraedrisch | 1,95 | — | 1,959 |
| Co^{II} , oktaedrisch | 2,115 | 2,02 | 2,111 |
| Co^{III} , oktaedrisch | 1,98 | 1,915 | 1,905 |

hervorgehoben (Trömel, 1983a). Man kann annehmen, dass in den Fällen, in denen starke Abweichungen auftreten, neben den Bindungsstärken noch andere Faktoren die Bindungslängen beeinflussen. Im Falle der oktaedrischen Koordination von Co^{III} scheinen die Bindungen aufgrund von 'low-spin'-Konfiguration am Kobalt verkürzt zu sein. Hierfür spricht der Vergleich der beobachteten Bindungslängen mit denen, die sich aus Ionenradien nach Shannon (1976) mit einem Sauerstoffradius von 1,37 Å berechnen, wie er sich auch sonst zur Verknüpfung von Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehungen mit Ionenradien eignet (Trömel, 1983a). Die Gegenüberstellung der berechneten und beobachteten Abstände (Tabelle 4) zeigt ausgesprochen gute Übereinstimmung für die Co^{II} - 'high-spin'- und Co^{III} - 'low-spin'-Konfigurationen. Co^{II} , nicht aber Co^{III} , scheint sich in dieser Hinsicht den Elementen Titan bis Eisen anzuschließen, bei denen die berechneten Bindungslängen, soweit unterscheidbar, durchweg den 'high-spin'-Ionenradien bzw. den daraus berechneten Abständen entsprechen. Schon für Co^{IV} in tetraedrischer Koordination kommt eine solche Interpretation aber nicht mehr in Betracht, da hier Abweichungen zu höheren und niedrigeren Werten auftreten. Auch die Sonderstellung der Cu^{I} -

Sauerstoff-Koordination kann auf diese Art nicht verständlich gemacht werden. Sie steht wohl eher in Zusammenhang mit der abgeschlossenen *d*-Schale des einwertigen Kupfers.

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

Literatur

- ALCOCK, N. W. (1972). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1–58.
 ARENDALE, W. F. & FLETCHER, W. H. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 1898.
 BARBIER, P., MAIRESSE, G. & WIGNACOURT, J. P. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 633–637.
 BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.
 DOHLEN, W. C. VAN & CARPENTER, G. B. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 646–651.
 DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1003–1015.
 HAGEN, K. & HEDBERG, K. (1973a). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1003–1009.
 HAGEN, K. & HEDBERG, K. (1973b). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4796–4800.
 HARMONY, M. D., LAURIE, V. W., KUCZKOWSKI, R. L., SCHWENDEMAN, R. H., RAMSAY, D. A., LOVAS, F. J., LAFFERTY, W. J. & MAKI, A. G. (1979). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 619–721.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Bd. III. Birmingham: Kynoch Press.
 LIVINGSTON, R. L. & RAO, C. N. R. (1959). *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 285–287.
 POLL, W. (1983). Dissertation, Düsseldorf.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 SIMON, A. & PETERS, K. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2750–2751.
 TRÖMEL, M. (1983a). *Acta Cryst.* **B39**, 664–669.
 TRÖMEL, M. (1983b). *Z. Kristallogr.* **162**, 224–226.
 TRUTER, M. R., CRUICKSHANK, D. W. J. & JEFFREY, G. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 855–862.
 ZEMANN, J. (1981). *Fortschr. Mineral.* **59**, 95–116.

Acta Cryst. (1984). **B40**, 342–346

Single-Crystal Disorder Diffuse X-ray Scattering from Phase II Ammonium Nitrate, NH_4NO_3

By S. F. WONG, B. E. GILLAN AND B. W. LUCAS*

Department of Physics, University of Queensland, St Lucia, Brisbane, Queensland 4067, Australia

(Received 27 January 1984; accepted 6 March 1984)

Abstract

X-ray diffuse scattering from single crystals of phase II (at ~361 K) ammonium nitrate has been recorded on a series of Laue photographs using crystal-monochromatized $\text{Cu } K\alpha$ incident radiation. The diffuse

scattering due to disordered orientation of the NO_3 ions occurs in plate-like shapes perpendicular to the c^* direction in reciprocal space. The disorder diffuse intensities on the Laue photographs were measured with a scanning microdensitometer and subsequently represented (after various corrections) as equi-intensity contour maps in planar section of reciprocal space. The observed intensity distributions were

* Author to whom correspondence should be addressed.