

Empirische Beziehungen zu den Bindungslängen in Oxiden.

3. Die offenen Koordinationen um Sn, Sb, Te, I und Xe in deren niederen Oxidationsstufen

VON MARTIN TRÖMEL

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

(Eingegangen am 2. Mai 1985; angenommen am 27. September 1985)

Abstract

Common bond-length-bond-strength relationships for different oxidation states of the elements Sn–Xe in their oxygen compounds can be derived empirically if, for the lower oxidation states, long atomic distances (up to 4 Å) are taken into account. These long distances are regarded here as weak bonds which complete the unilateral, highly irregular coordinations.

Einleitung

Der Versuch, empirische Bindungslängen-Beziehungen aufzustellen, wie er für Oxide einer Reihe von Nebengruppen- und leichteren Hauptgruppenelementen in vorausgegangenen Arbeiten unternommen wurde (Trömel, 1983, 1984a) stößt bei schweren Hauptgruppenelementen auf eine charakteristische Schwierigkeit: Diese Elemente zeigen in ihren niedrigeren Oxidationsstufen niedrigsymmetrische, einseitige Koordinationen (Brown, 1974; Trömel, 1980), wobei längere sekundäre Bindungen (Alcock, 1972) eine nicht vernachlässigbare Rolle spielen. Diese beeinflussen die Längen der jeweils *trans*-ständigen Bindungen in erheblichem Masse (Brown, 1974), so dass für die Sauerstoffkoordinationen von Sb^{III}, Te^{IV} und I^V Abstandskorrelationen formuliert werden konnten (Trömel, 1980). Schon deshalb können Zusammenhänge zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke nur bestehen, wenn die sekundären Bindungen ähnlich anderen zur Wertigkeit der beteiligten Atome beitragen. Dabei bleibt zunächst offen, bis zu welchem Abstand vom Zentralatom noch von einer Bindung gesprochen werden kann. Während die Sauerstoffbindungen von Sb^{III} und Te^{IV} in der Regel Längen von ca 1,8–2,2 Å aufweisen, gelten die Abstandskorrelationen mindestens bis zu den van der Waals-Abständen von ca 3,6 Å.

Auswertung

Entsprechend den früheren Arbeiten sollte die vorliegende zeigen, ob es möglich ist, für die Sauer-

stoffkoordinationen verschiedener Oxidationsstufen von Sn, Sb, Te, I und Xe gemeinsame Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehungen aufzustellen. Dazu wurde für die Bindungslängen-Bindungsstärken-Funktion der Ansatz

$$s = (R_1/R)^N \quad (1)$$

mit s = Bindungsstärke, R = Bindungslänge gemacht (Donnay & Allmann, 1970) und für jedes Element die Parameter R_1 und N der Gesamtheit der Daten so angepasst, dass die Beziehung

$$\sum s = W \quad (2)$$

mit W = Wertigkeit (hier: Betrag der Oxidationszahl) für jedes Atom möglichst gut erfüllt war, d.h. die Summe der Abweichungsquadrate ein Minimum wurde. Die Bindungsstärke s ('bond valence') stellt dann den Beitrag der jeweiligen Bindung zur Wertigkeit der beteiligten Atome dar.

Wie in den früheren Auswertungen wurden nach Möglichkeit nur Kristall- und Molekülstrukturen mit Standardabweichungen der Atomabstände $\leq 0,01$ Å zugrundegelegt, ausser wenn ungewöhnliche Wertigkeiten oder Koordinationen noch in die Auswertung einbezogen werden sollten. Ausgewertet wurden Strukturdaten von 128 Verbindungen (Sn 19, Sb 15, Te 53, I 36, Xe 5). Da Atomabstände über 3 Å nur selten publiziert sind, wurden sie aufgrund der veröffentlichten Strukturdaten bis zu Werten von 4 Å neu berechnet. Bei den höchsten Oxidationsstufen wurden jeweils nur die Sauerstoffatome der ersten Koordinationssphäre berücksichtigt, die in diesen Fällen jeweils scharf abgegrenzt erscheint. Für die niedrigeren Oxidationsstufen wurden dagegen Abstände bis zu einem Grenzwert R_{\max} herangezogen, der in einer Reihe aufeinanderfolgender Rechnungen in Schritten von 0,2 Å variiert wurde. Die R_{\max} -Werte sind unten mit aufgeführt.

Ergebnisse

Gemeinsame Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehungen lassen sich für die Sauerstoffverbindungen aller fünf Elemente aufstellen, wobei

allgemein die Wertigkeiten N und $N-2$ (mit $N =$ Gruppennummer des Elements) vorhanden sind. Für Iod konnte auch eine Verbindung des dreiwertigen Elements, nämlich $(\text{IO})_2\text{SO}_4$ (Furuseth, Selte, Hope, Kjekshus & Klewe, 1974) einbezogen werden. Die mittleren Abweichungen zwischen $\sum s$ und W für die einzelnen Elemente sind mit 2,5–4,5% vergleichbar mit denen der früher betrachteten regelmässigen Koordinationen; die Einzelabweichungen sind im allgemeinen kleiner als 10%. Lediglich im Fall von K_4SnO_4 (Marchand, Piffard & Tournoux, 1975) wird diese Grenze mit 13% überschritten. Die insgesamt sehr zufriedenstellende Übereinstimmung wird nur unter Einbeziehung verhältnismässig langer Atomabstände (R_{\max} zwischen 3,6 und 4,0 Å) erreicht. Tabelle 1 gibt die resultierenden Parameter und R_{\max} -Werte wieder. Eine Tabelle der berechneten $\sum s$ im Vergleich mit den Wertigkeiten, die auch die bibliographischen Daten enthält, ist hinterlegt.*

Diskussion

Ohne Berücksichtigung der Sekundärbindungen ist die Aufstellung von Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehungen schon für die niederen Oxidationsstufen allein und erst recht gemeinsam für alle Oxidationsstufen kaum möglich. Mit den gemeinsamen Funktionen für alle Oxidationsstufen, wie sie unter Einbeziehung längerer Atomabstände abgeleitet werden können, wird dagegen nicht nur die Parameterzahl erheblich reduziert, vielmehr stützen sich die Bindungslängen-Beziehungen für jedes Element auch auf eine grössere Zahl experimenteller Daten. Auch lassen sich die Strukturdaten für seltenere Wertigkeiten gemeinsam mit denen der häufigeren diskutieren. So fügt sich z.B. $(\text{IO})_2\text{SO}_4$, die einzige Verbindung des dreiwertigen Iods, deren Struktur hinreichend genau bekannt ist, dem Gesamtbild der Iodverbindungen ebenso ein wie die Länge der Iod-Sauerstoff-Doppelbindung im IOF_5 -Molekül (Bartell, Clippard & Jean Jacob, 1975). Ähnlich passen auch die – freilich nur mit mässiger Genauigkeit bestimmten – Strukturdaten von XeO_3 (Templeton, Zalkin, Forrester & Williamson, 1963) bei Einbeziehung der längeren Abstände ausgezeichnet zu der Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehung, die im wesentlichen auf den Sauerstoff-Bindungslängen des achtwertigen Xenons in tetraedrischer bzw. oktaedrischer Koordination beruht.

In ternären Verbindungen erscheinen die Sekundärbindungen als eine Ergänzung der jeweiligen Koordination, die zunächst durch die starken

Tabelle 1. *Parameter der Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehungen und Obergrenzen der berücksichtigten Bindungsabstände*

	Sn	Sb	Te	I	Xe
R_1 (Å)	1,90	1,90	1,93	1,95	1,94
N	4,9	4,6	4,9	5,1	6,2
R_{\max} (Å)	3,6	3,8	4,0	4,0	4,0

primären Bindungen bestimmt ist. Im Falle der binären, aus Molekülen aufgebauten Verbindungen XeO_3 bzw. Sb_2O_3 (kubische Form; Svensson, 1975) treten sie dagegen als intermolekulare Wechselwirkungen in Erscheinung, die den Aufbau des Kristalls aus den Molekülen bewirken. Die Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehungen beschreiben mithin die schwachen intermolekularen Bindungen ebenso wie die primären Bindungen. Die Stärken der Sekundärbindungen liegen dabei in der Grössenordnung von 0,1 Wertigkeitseinheiten oder weniger.

Beträchtliche Schwierigkeiten bereitet die Abgrenzung der Koordinationspolyeder. Die hier ermittelten Obergrenzen der Bindungsabstände R_{\max} können sich nur auf geringfügige Unterschiede in den Summen der Abweichungsquadrate zwischen $\sum s$ und W stützen, die bei Variation von R_{\max} auftreten. Sie sind dementsprechend unsicher, weisen aber deutlich auf R_{\max} -Werte hin, die z.T. grösser sind als die van der Waals-Abstände.

Auch die Zahl der Sekundärbindungen variiert auffällig. Längen von weniger als 4 Å fehlen für SnO (Pannetier & Denes, 1980; Izumi, 1981) sowie Na_3SbO_3 (Stöver & Hoppe, 1980) völlig. In anderen Fällen sind sie zahlreich vorhanden, offenbar auch begünstigt durch die sterischen Verhältnisse bei den niedrigen Koordinationszahlen und den einseitigen Koordinationen, die für die niederen Oxidationsstufen charakteristisch sind. Diese erscheinen als 'offene' Koordinationen, die von Fall zu Fall in verschiedener Weise von der offenen Seite her durch Sekundärbindungen vervollständigt werden (Trömel, 1984b). Diese den kurzen Bindungen gegenüberliegende Seite wird für gewöhnlich als Aufenthaltsbereich einsamer Elektronenpaare aufgefasst (vgl. Gillespie, 1972). Unter dieser Annahme muss das Zustandekommen der schwachen Sekundärbindungen diesen Elektronenpaaren zugeschrieben werden. Man hätte diese dementsprechend als 'schwach bindende' Elektronenpaare zu bezeichnen. Die Fig. 1–5 zeigen für einige Beispiele, wie z.T. sehr unterschiedlich die Bindungsstärkensumme mit der Anzahl der berücksichtigten Bindungen zur Wertigkeit ansteigt. Die Sekundärbindungen sind jedenfalls der ersten Koordinationssphäre zuzurechnen, und die Verhältnisse entsprechen insgesamt sehr unregelmässigen Koordinationen mit einigen kurzen Bindungen sowie langen Bindungen in wechselnder Zahl.

Die Zugehörigkeit der schwach gebundenen Atome zur ersten Koordinationssphäre des Zentralatoms

* Diese Tabelle ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42505: 5 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

ergibt sich nicht nur aus ihren Beiträgen zur Bindungsstärkesumme, sondern auch aus Vorzugsrichtungen der Sekundärbindungen, die zumindest in einem Teil der Fälle zu beobachten sind, worauf schon Alcock (1972) hingewiesen hat. Sie kommt ebenso in den Abstandskorrelationen *trans*-ständiger Bindungen an Sb^{III} und Te^{IV} zum Ausdruck (Trömel, 1980). Man kann auch aus den hier ermittelten Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehungen Parameter solcher Abstandskorrelationen abschätzen.

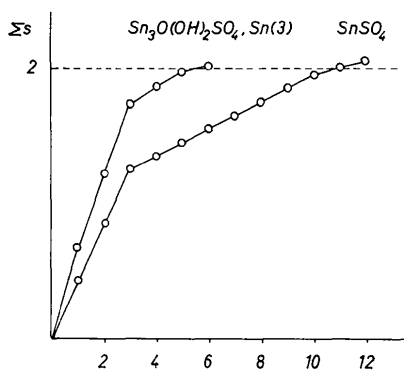


Fig. 1. Anstieg von Σs mit der Anzahl der Sn^{II}-O-Abstände <math>< 3,6 \text{ \AA}</math> für verschiedene Zinnverbindungen.

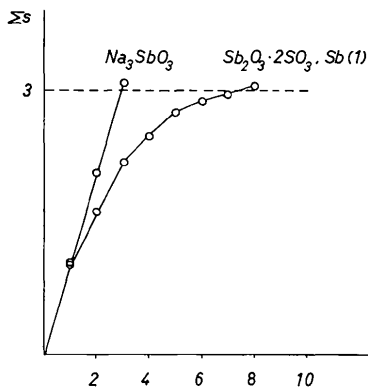


Fig. 2. Anstieg von Σs mit der Anzahl der Sb^{III}-O-Abstände <math>< 3,8 \text{ \AA}</math>

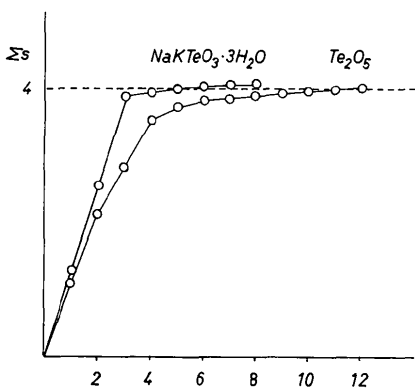


Fig. 3. Anstieg von Σs mit der Anzahl der Te^{IV}-O-Abstände <math>< 4,0 \text{ \AA}</math>.

Tabelle 2. Aus den Bindungslängen-Beziehungen berechnete bzw. empirisch ermittelte Parameter der Abstandskorrelationen

	Sb	Te	I	Xe
$a_{\text{ber}} (\text{\AA})$	1,900	1,820	1,764	1,735
$a_{\text{emp}} (\text{\AA})$	1,921	1,815	1,758	—
$c_{\text{ber}} (\text{\AA}^2)$	0,095	0,076	0,066	0,042
$c_{\text{emp}} (\text{\AA}^2)$	0,083	0,079	0,058	—

Ausgangspunkt hierfür ist die Koordinationszahl 3 mit drei gleichlangen *cis*-ständigen Bindungen, für die sich der Atomabstand beim Fehlen sekundärer Bindungen aus der Bedingung $s = W/3$ berechnen lässt. Im Fall der Koordinationszahl 4 ist statt einer dieser Bindungen ein Paar *trans*-ständiger Bindungen mit untereinander gleichen Längen ($R = R'$) einzuführen, wobei sich für dieses der Atomabstand aus $s = W/6$ berechnet. Für die Näherungsfunktion der Abstandskorrelationen

$$(R - a) \cdot (R' - a) = c \quad (3)$$

lassen sich dann die Parameter a und c berechnen: Bei KZ = 3 mit $R' \rightarrow \infty$ ist $R = a$, während bei KZ = 4 für die *trans*-ständigen Bindungen $c = (R - a)^2$ gilt.

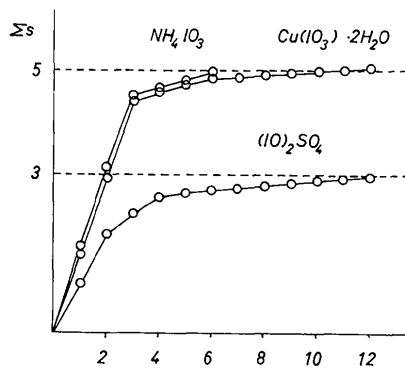


Fig. 4. Anstieg von Σs mit der Anzahl der I^{III}-O- bzw. I^V-O-Abstände <math>< 4,0 \text{ \AA}</math>.

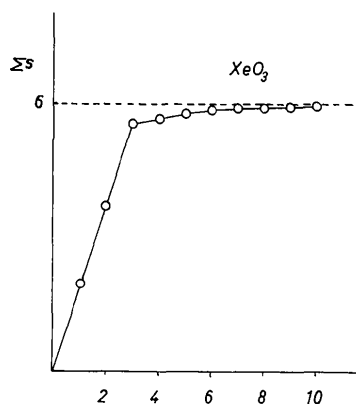


Fig. 5. Anstieg von Σs mit der Anzahl der Xe^{VI}-O-Bindungen <math>< 4,0 \text{ \AA}</math> für XeO₃.

Die so berechneten Parameter für Sb, Te und I sind in Tabelle 2 den empirisch ermittelten gegenübergestellt. Die Parameterunterschiede wirken sich bei Berechnung der kürzeren Bindungslänge R aus R' in Abweichungen von maximal etwa $0,02 \text{ \AA}$ in den mit Werten belegten Bereichen aus. Für die $\text{Sn}^{\text{II}}\text{-O}$ -Bindungen ist eine solche Abschätzung nicht angebracht, da sich im Falle von SnO die Koordinationszahl 4 nicht in der oben beschriebene Weise von der Koordinationszahl 3 ableitet, sondern zwei Paare gleichlanger *trans*-ständiger Bindungen vorliegen. Für diese berechnen sich die Bindungslänge mit $s = W/4$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu $2,22 \text{ \AA}$, während für ein einzelnes Paar *trans*-ständiger Bindungen $2,38 \text{ \AA}$ zu erwarten wären. In Tabelle 2 sind jedoch die abgeschätzten Parameter der Abstandskorrelation für $\text{Xe}^{\text{VI}}\text{-O}$ -Bindungen mit aufgeführt. Aus ihnen errechnet sich für XeO_3 mit *trans*-ständigen Sekundärbindungen von $2,8\text{--}2,9 \text{ \AA}$ eine Verlängerung der Bindungsabstände von $1,74$ auf $1,77 \text{ \AA}$, die den Rahmen der Bestimmungsfehler nicht überschreitet. Insgesamt stellen die Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehungen und – in zweiter Linie – die Abstandskorrelationen zwei Regelmäßigkeiten dar, denen die Bindungslängen in den sonst sehr variablen offenen Sauerstoffkoordinationen von Sb, Te, I und Xe sowie mit Einschränkung auch von Sn gehorchen.

Bei der Sammlung und Auswertung der Strukturdaten war das ICSD-System (Inorganic Crystal Structure Data Base; Bergerhoff, Hundt, Sievers & Brown, 1983) eine wertvolle Hilfe. Die umfangreicheren Rechnungen wurden im Hochschulrechenzentrum Frankfurt ausgeführt.

Literatur

- ALCOCK, N. W. (1972). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1–58.
 BARTELL, L. S., CLIPPARD, F. B. & JEAN JACOB, E. (1975). *Inorg. Chem.* **15**, 3009–3013.
 BERGERHOFF, G., HUNDT, R., SIEVERS, R. & BROWN, I. D. (1983). *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **23**, 66–69.
 BROWN, I. D. (1974). *J. Solid State Chem.* **11**, 214–233.
 DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1003–1015.
 FURUSETH, S., SELTE, K., HOPE, H., KJEKSHUS, A. & KLEWE, B. (1974). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **28**, 71–76.
 GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: van Nostrand/Reinhold.
 IZUMI, F. (1981). *J. Solid State Chem.* **38**, 381–385.
 MARCHAND, R., PIFFARD, Y. & TOURNOUX, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 511–514.
 PANNETIER, J. & DENES, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2763–2765.
 STÖVER, H.-D. & HOPPE, R. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 137–147.
 SVENSSON, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2016–2018.
 TEMPLETON, D. H., ZALKIN, A., FORRESTER, J. D. & WILLIAMSON, S. W. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 817.
 TRÖMEL, M. (1980). *J. Solid State Chem.* **35**, 90–98.
 TRÖMEL, M. (1983). *Acta Cryst.* **B39**, 664–669.
 TRÖMEL, M. (1984a). *Acta Cryst.* **B40**, 338–342.
 TRÖMEL, M. (1984b). *Acta Cryst.* **A40**, C-209.

Acta Cryst. (1986). **B42**, 141–146

The Defect Structure of Reduced CaUO_4

BY A. PRODAN

J. Stefan Institute, E. Kardelj University, Jamova 39, 61000 Ljubljana, Yugoslavia

AND F. W. BOSWELL

Department of Physics, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1

(Received 7 May 1985; accepted 4 October 1985)

Abstract

The defect structure of reduced CaUO_4 was postulated on the basis of available thermogravimetric, X-ray powder and transmission electron microscope data. It is proposed that the removal of O takes place in an ordered way forming two types of planar structural units which exhibit, owing to more than one energetically equivalent possibility, a stacking disorder along the threefold axis. The basic building elements of the two different units are a central six-coordinated U cation surrounded by six seven-coordinated Ca cations and a central six-coordinated Ca

cation surrounded by six six-coordinated U cations, respectively, where all six-coordinated polyhedra are deformed octahedra. As a consequence microdomains are formed, based on either type of ordering, with corresponding compositions $\text{CaUO}_{3.67}$ and $\text{CaUO}_{3.50}$, respectively. Owing to a more convenient charge balance the two types of ordering tend to alternate with average composition $\text{CaUO}_{3.58}$, where, unlike the former, nonsymmetrically reduced six-coordinated polyhedra also occur at one of the interfaces between the two alternating domain types. Further reduction to $\text{CaUO}_{3.50}$ is only possible by transforming the less-reduced and keeping from both types