

Die pentagonale Säule und der ReO_3 -Strukturtyp

Von Bengt-Olov Marinder*

Die pentagonale Säule (*Pentagonal Column*, PC) besteht aus einer pentagonalen Bipyramide MX_5 , die an den fünf äquatorialen Kanten mit Oktaedern MX_6 verknüpft ist. Diese strukturelle Besonderheit tritt häufig in Verbindung mit Netzwerken vom ReO_3 -Typ auf, bei denen sie Anionenunderschüsse ermöglicht. Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit der Geometrie der pentagonalen Säule und ihrer Vereinbarkeit mit dem ReO_3 -Typ, die sich schon daraus ergibt, daß eine pentagonale Säule durch Verzwilligung einer Struktur vom ReO_3 -Typ auf Elementarzellen-Ebene entstehen kann. Mit einem neuen Symbolismus läßt sich ein Überblick über eine große Anzahl von Kristall- und Defektstrukturen der Zusammensetzung MX_{3-x} geben. Dieser Symbolismus kann auch dazu dienen, auf bequeme Weise Modelle möglicher neuer Strukturen abzuleiten und dadurch die Interpretation von Gitterabbildungen mit der Hochauflösenden Durchstrahlungselektronenmikroskopie (HREM) zu erleichtern.

1. Einleitung

In seiner Arbeit über die Kristallstruktur von $\text{W}_{18}\text{O}_{49}^{[1]}$ weist *Magnéli* ausdrücklich auf die „eigentümliche“ Anordnung von fünf Wolframatomen etwa in den Ecken eines regulären Fünfecks hin, in dessen Mitte sich ein weiteres Wolframatom befindet. Diese Struktur ist sehr wahrscheinlich das erste Übergangsmetalloxid, bei dem nach heutiger Auffassung ein zentrales Metallatom M von sieben Sauerstoffatomen in Form einer pentagonalen Bipyramide $[\text{MO}_7]$ koordiniert wird. Diese Bipyramide ist ihrerseits über die äquatorialen Kanten mit fünf $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern verknüpft (vgl. Abb. 1a). Weitere Strukturuntersuchungen durch Röntgenbeugung oder Hochauflösende Durchstrahlungselektronenmikroskopie (HREM) haben gezeigt, daß diese Gruppierung bei Oxiden, Hydroxiden und Oxidfluoriden der Zusammensetzung MX_{3-x} ($0.069 < x \leq 0.333$) recht verbreitet ist (vgl. Tabelle 1 in Abschnitt 3). Die Gruppierung wurde darüber hinaus als Defekt in einer Matrix vom ReO_3 -Strukturtyp beobachtet. In allen diesen Strukturen sind solche Gruppierungen stets über gemeinsame Ecken längs einer Normalen zur äquatorialen Ebene verknüpft; dabei bildet sich eine pentagonale Säule (*Pentagonal Column*), kurz PC^[2]. Im folgenden wird der Begriff PC auch gebraucht, um die Identitätsperiode einer solchen Säule zu kennzeichnen.

Die PC als Struktureinheit in Übergangsmetalloxiden und verwandten Verbindungen haben *Lundberg* et al.^[2,3] diskutiert. *Hyde* und *O’Keeffe*^[4] brachten die PC in Beziehung zum ReO_3 -Strukturtyp; dabei verwendeten sie das Konzept der zylindrischen Antiphasengrenzen mit Einschiebung von ...MXMX...-Reihen in die entstehenden pentagonalen Kanäle. Die sich daraus ergebenden Strukturen werden als kristallographische Scherstrukturen mit zylindrischen anstelle von ebenen Oberflächen angesehen. *Ekström*^[5] sowie *Ekström* und *Tilley*^[6] haben das PC-Konzept weiterentwickelt.

Die Einführung einer PC in die Matrix des ReO_3 -Typs erzeugt stets neuartige Kanäle parallel zur PC. Häufig werden drei- oder dreieckige Kanäle gebildet. Sie können, wenn Kationen passender Größe und Menge in die größeren Kanäle eingebracht werden, als Wege für den Ionentransport im elektrischen Potentialgradienten dienen; die Substanz verhält sich also als fester Elektrolyt. Wir haben intensiv nach neuen Verbindungen dieser Art gesucht^[7]; Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt, insbesondere Verbindungen der Zusammensetzung MX_{3-x} mit PCs und Kanälen unterschiedlicher Größe und Durchmesser.

Wir wollen uns nun mit dem Baustein PC beschäftigen. Hierzu können wir ihn entweder als isolierte Einheit ansehen und damit *Lundberg* folgen, oder seine Verknüpfung mit Teilen einer Struktur vom ReO_3 -Typ, also mit MX_6 -Oktaedern, betrachten. Dabei wird deutlich werden, daß sich strukturelle Defekte in Übergangsmetalloxiden mit diesem Modell beschreiben lassen. Zunächst aber müssen wir uns mit der Geometrie der PC befassen und ihre Verwandtschaft zum ReO_3 -Typ untersuchen.

2. Einige geometrische Eigenschaften der pentagonalen Säule

Abbildung 1a zeigt die idealisierte PC mit den fünf Spiegelebenen, die senkrecht zur Äquatorebene (ihrerseits einer Spiegelebene) der pentagonalen Bipyramide angeordnet sind. In realen Strukturen wie etwa der Struktur von $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}^{[8]}$ (siehe Abb. 1b) oder von $\text{Nb}_2\text{WO}_8^{[9]}$ ist nur noch eine der fünf Spiegelebenen vorhanden. Abbildung 1c gibt eine nur wenig idealisierte PC mit einer SpiegelEbene senkrecht zur Äquatorebene wieder. Diese PC kann in ein Quadrat der Kantenlänge $d/\sqrt{5}$ einbeschrieben werden; d entspricht der Diagonalen eines regulären MX_6 -Oktaeders. Zusätzlich wird in Abbildung 1c ein Quadrat mit einbeschriebenem Pfeil als Symbol für diese Anordnung eingeführt. In einem Quadrat der gleichen Größe haben ebenso fünf Oktaeder vom ReO_3 -Typ Platz, wie aus Abbildung 1d hervorgeht, die auch zwei spiegelbildliche Orientierungen dieser Gruppierung zeigt. Sie schließen einen Winkel von $2 \arctg 1/2 = 53.13^\circ$ ein.

* Dr. B.-O. Marinder
Department of Inorganic Chemistry
Arrhenius Laboratory, University of Stockholm
S-10691 Stockholm (Sweden)

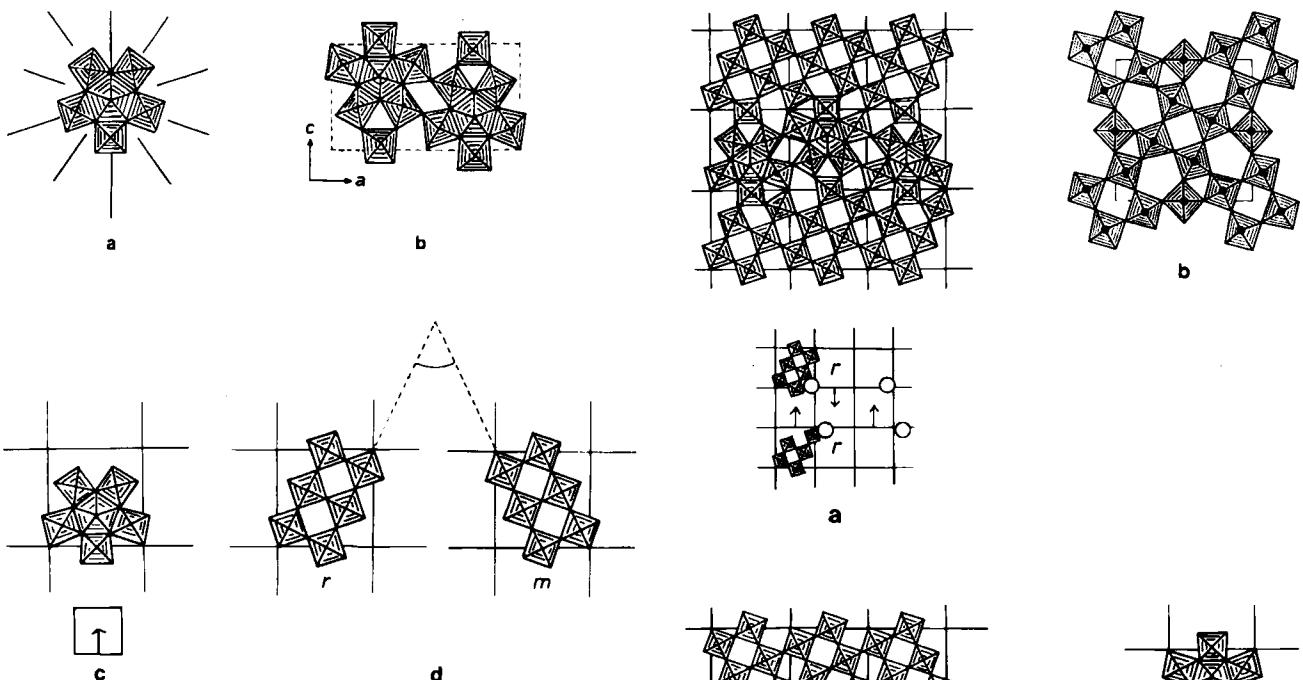


Abb. 1. a) Projektion einer regulären pentagonalen Säule (PC) auf ihre Äquatorebene. Fünf Spiegelebenen sind angedeutet. b) Strukturmodell von $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$. Die Elementarzelle enthält zwei PCs. c) Eine nur wenig vom Ideal abweichende PC, einbeschrieben in ein Quadrat der Kantenlänge $d/\sqrt{5}$. Dabei ist d die Länge der Diagonale eines Oktaeders MX_6 . Darunter eine Kurzschreibweise: Der Pfeil ist auf den Kopf der PC gerichtet. d) Zwei Ausschnitte aus der ReO_3 -Struktur, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und mit r und m bezeichnet werden. Sie sind einem Quadrat der Kantenlänge $d/\sqrt{5}$ einbeschrieben und schließen einen Winkel von $2\arctg 1/2$ ein.

In Abbildung 2a sind PCs und MO_6 -Oktaeder in einer Weise in einer Rasterung von Quadraten angeordnet, wie sie für die Strukturen von $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{WO}_3$, $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$ ^[10] und $\text{W}_{12}\text{O}_{34}$ ^[3, 11] charakteristisch sind. Es handelt sich hierbei um eine Verwachsung (Intergrowth) von Strukturen vom $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ - und vom ReO_3 -Typ. Hier haben die beiden ReO_3 -Netze die gleiche Orientierung. Als Folge dieser Verwachsung bilden sich leere pentagonale Kanäle^[3]. Damit ergibt sich eine formale Verwandtschaft zur Struktur der tetragonalen Wolframbronze^[12] (Abb. 2b). Abbildung 2c zeigt ein Modell einer Verwachsung zwischen einer Struktur vom $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ -Typ und ReO_3 -Netzen in den mit r und m bezeichneten unterschiedlichen Orientierungen. Manchmal beobachtet man diese Art von Phasengrenze als Defekt im System $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ ^[13]. In beiden Fällen (Abb. 2a und 2c) nehmen sowohl Kopf als auch Fuß der PCs an der Verwachsung teil. Abbildung 2d zeigt zwei PCs der Orientierungen r und m , die über ein gemeinsames Oktaeder b verknüpft sind (siehe Abschnitt 3).

In Abbildung 3 sind zwei PCs zu sehen, die vollständig in eine Matrix vom ReO_3 -Typ eingebettet sind. Über das Auftreten des $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ -Typs in einer ReO_3 -Matrix im System $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ haben Iijima und Allpress^[13] berichtet. Sie fassen diese Struktur als einen Ausschnitt aus der tetragonalen Wolframbronze auf.

Abbildung 4 zeigt weitere Modelle von Phasengrenzen mit PCs, die anders verknüpft sind als in Abbildung 2a und 2c gezeigt. Die ReO_3 -Strukturen links und rechts der PC verhalten sich wie Bild und Spiegelbild; die Verzwillin-

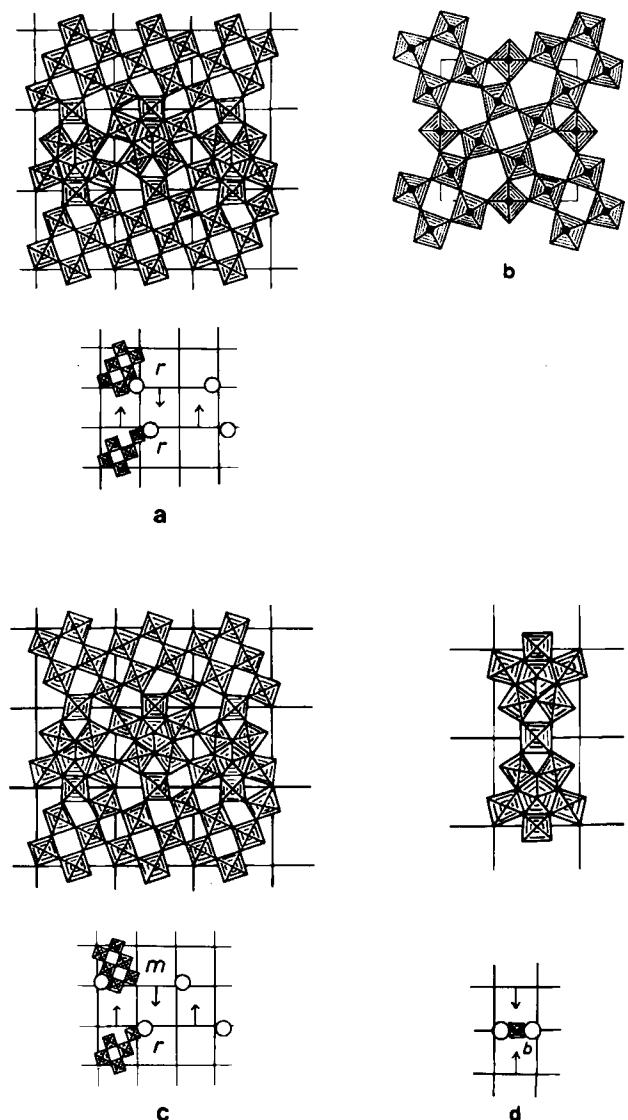


Abb. 2. a) Miteinander verwachsene Strukturen vom $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ - und ReO_3 -Typ. In der untenstehenden Kurzschreibweise werden die pentagonalen Kanäle durch Kreise angedeutet. Die Orientierung der ReO_3 -Netze ist stets gleich (r oder m). b) Strukturmodell einer leeren tetragonalen Wolframbronze, längs der c -Achse projiziert. c) Wie a), aber mit ReO_3 -Netzen, die eine gemeinsame Zwillingsfläche haben. Die ReO_3 -Netze sind r - und m -orientiert. d) Zwei PCs, über ein Oktaeder der Orientierung b verknüpft.

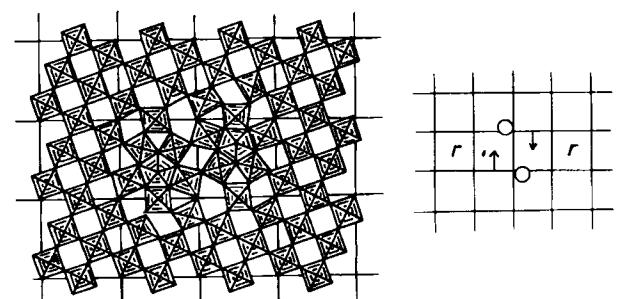


Abb. 3. Elementarzelle von $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$, eingebettet in eine Matrix vom ReO_3 -Typ der Orientierung r .

gung kommt durch Reflexion mit zusätzlich möglicher Parallelverschiebung zustande. Die Phasengrenzen in den Abbildungen 4a-c bestehen aus PCs, die über gemeinsame Dreiecke verknüpft sind (zur Nomenklatur siehe^[3]), jene

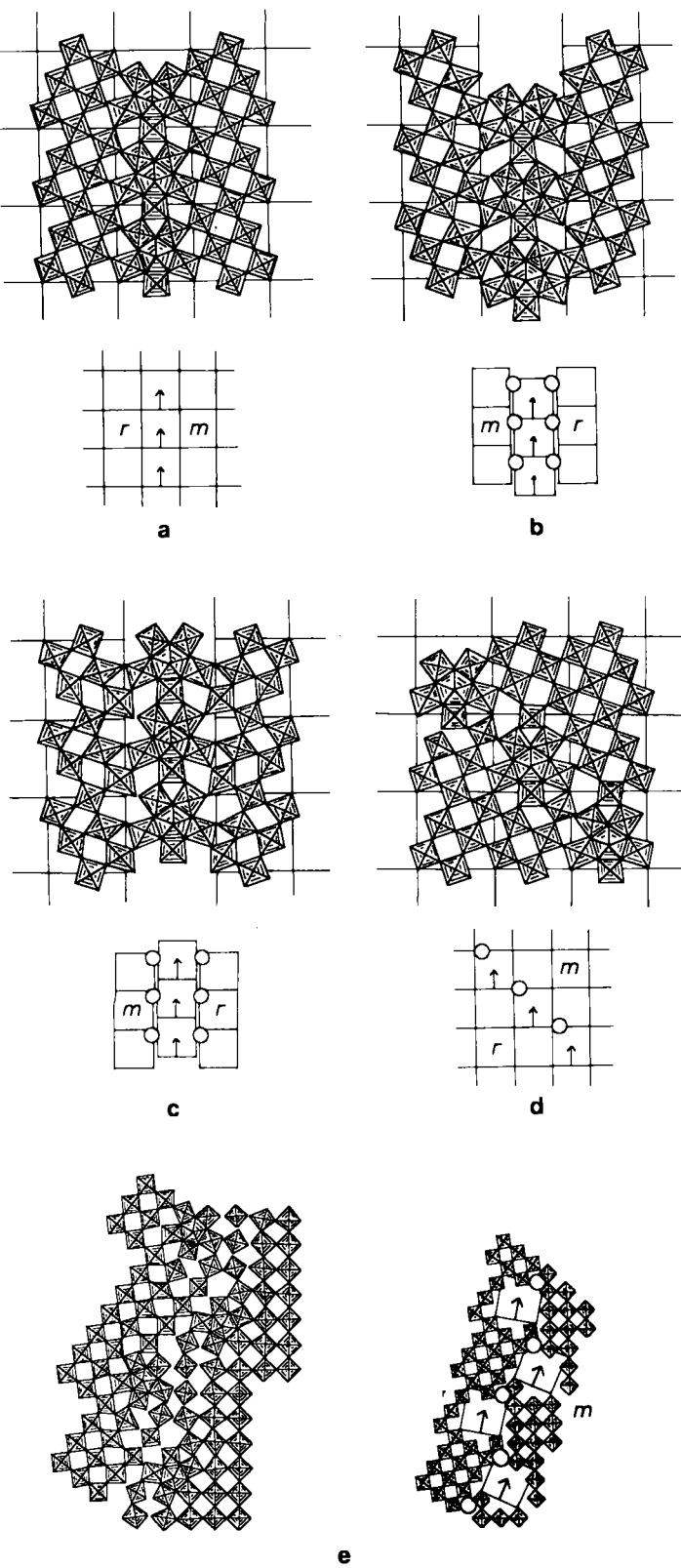


Abb. 4. Modelle von verzwilligten Strukturen vom ReO_3 -Typ mit PCs. a)-c) Über gemeinsame Dreiecke verknüpfte PCs; d) und e) isolierte PCs. In e) wird das Modell eines Defektes gezeigt, wie er in $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$ auftritt.

in den Abbildungen 4d und 4e enthalten isolierte PCs. An allen Phasengrenzen, mit Ausnahme der in Abbildung 4a dargestellten, werden pentagonale Kanäle gebildet. Bisher sind die in den Abbildungen 4a-d gezeigten Strukturen nicht gefunden worden; die Struktur von Abbildung 4e tritt als Defekt im System $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3$ ^[10] auf.

Zum Schluß dieses Abschnittes sollen die Strukturen von $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ ^[8] (Abb. 5a) und $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ ^[14] (Abb. 5b) kurz diskutiert werden. In beiden Strukturen werden jeweils Kopf und Fuß von PCs über gemeinsame Dreiecke zu geraden Schichtpaketen verknüpft. In $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ werden einander gegenläufige (antiparallele) Schichtpakete so

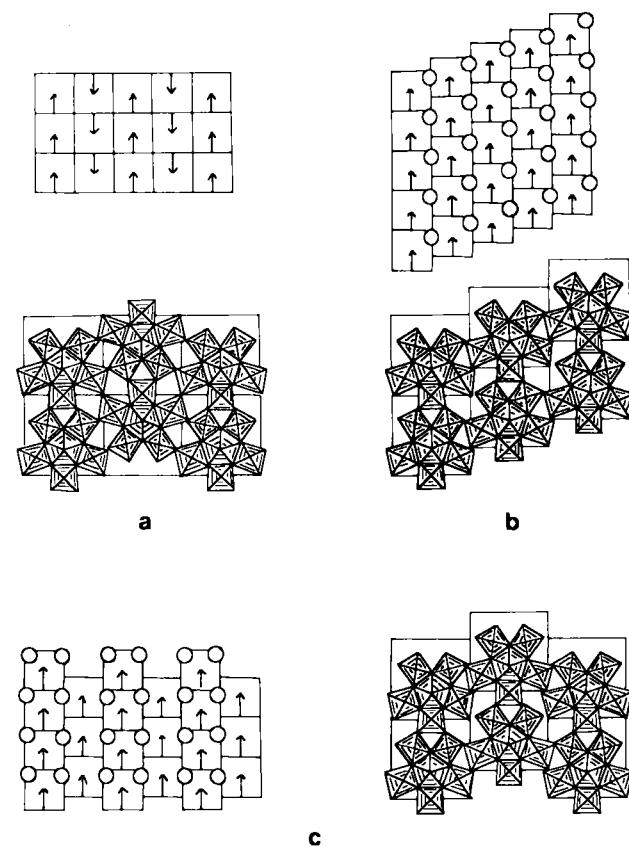


Abb. 5. Modelle der Netzwerkstrukturen von a) $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$, b) $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$, c) des hypothetischen AM_6X_{16} . Kreise bezeichnen pentagonale Kanäle.

miteinander verbunden, daß die rechte Kante der quadratischen Grundfläche mit der rechten Kante der quadratischen Grundfläche eines gegenüberliegenden Schichtpaketes zusammenfällt. So entsteht eine diamantartige Verknüpfung der Schichtpakete. Die idealisierte orthorhombische Elementarzelle hat die Gitterkonstanten^[4]

$$a = 4a_R - 2c_R, \quad b = b_R \quad \text{und} \quad c = a_R + 2c_R$$

(Der Index R bezieht sich auf die entsprechenden Vektoren der ReO_3 -Subzelle.) In $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ verlaufen die Schichtpakete zwar parallel, sind aber um ein Drittel der Kantenlänge der quadratischen Grundfläche gegeneinander verschoben, so daß die PCs über gemeinsame Dreiecke verknüpft werden. Die Schichtpakete werden gemäß der Abfolge abcabc... gestapelt. Die Gitterkonstanten der idealisierten monoklinen Elementarzelle sind

$$a = a_R, \quad b = 2(2/3)b_R + 1/3c_R \quad \text{und} \quad c = 2/3b_R - 3(2/3)c_R$$

Allerdings passen sich die PCs in realen Strukturen so an, daß man orthorhombische Symmetrie beobachtet. Offensichtlich sollte auch eine Abfolge abab... möglich sein (Abb. 5c); ein Beispiel kennt man aber noch nicht. Die ge-

fundenen Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 zusammenge stellt und werden in Abschnitt 3 diskutiert.

3. Beschreibung von Strukturen mit pentagonalen Säulen

Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnis über PCs und den ReO_3 -Typ ermöglicht es uns, PCs enthaltende Strukturen mit Hilfe des oben eingeführten Symbolismus zu entwerfen. Wir fügen einfach die für PCs und Oktaeder angegebenen Symbole in m -, r - oder b -Orientierung zusammen. Dabei wird nicht versucht, die Polyeder einander genau anzupassen. Im allgemeinen wären dazu nur geringfügige Korrekturen nötig. (Beim Zeichnen der Abbildungen dieses Beitrags wurde häufig eine Schablone für die PC benutzt. Deswegen mögen die PCs miteinander oder mit Oktaedern nicht immer genau zusammenpassen. Man sieht dies z. B. in den Abbildungen 4e, 5b und 5c, bei denen Kanäle mit fünfeckigem Querschnitt aus eckenverknüpften Oktaedern aufgebaut werden. Die hierbei auftretenden kleinen Abweichungen können als Maß für die Anpassungsfähigkeit von PCs an unterschiedliche Umgebungen dienen.)

Wir werden nun einen Überblick über die Strukturen in Abhängigkeit von der Zahl N der Oktaeder pro Elementar zelle geben, die keiner PC angehören, und wir werden N zur Zahl der vorhandenen PCs in Beziehung setzen. Es sei M die Zahl der Metallatome und P die Zahl der PCs pro Elementarzelle. Da sechs Metallatome zu einer PC gehören, ist $M - 6P$ die Zahl der nicht zu einer PC gehörenden Oktaeder und $N = (M - 6P)/P$ die Zahl der Nicht-PC-Okt aeder pro Elementarzelle. $M - P$ ist die Gesamtzahl der Oktaeder pro Elementarzelle.

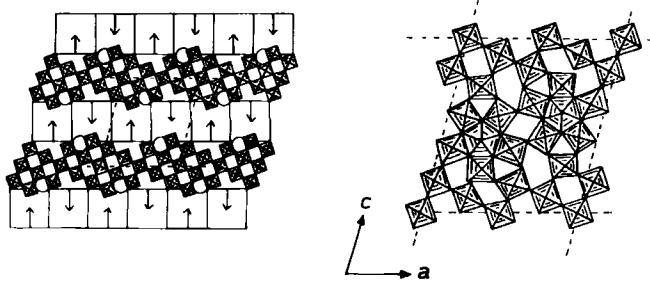


Abb. 6. Strukturmodelle von $\text{W}_{12}\text{O}_{34}$.

Abbildung 6 zeigt ein Modell der Struktur von $\text{W}_{12}\text{O}_{34}$ ^[11]. Mit $M=24$ und $P=2$ ergibt sich $N=6$. Für die Idealstruktur gilt

$$a=4a_R+2c_R, \quad b=b_R \quad \text{und} \quad c=-a_R+5c_R$$

Sie kann als geordnete Verwachsung der Strukturen vom $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ - und ReO_3 -Typ aufgefaßt werden^[3]. Die Strukturen von $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{WO}_3$, $N=23$, und $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$, $N=9$, sind analog gebaut, wie sich bereits aus den Ähnlichkeiten der Gitterkonstanten ergibt (siehe Tabelle 1). Alle Oktaeder, die nicht zu PCs gehören, haben die gleiche Orientierung. Die idealisierten Gitterkonstanten sind^[10]

$$a=12a_R-4c_R \quad \text{oder} \quad a=6a_R-2c_R, \quad b=b_R \quad \text{und} \quad c=2a_R+4c_R$$

In den Abbildungen 7 und 8 sind Strukturmodelle für $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$, $N=5$ ^[15, 16], und Mo_5O_{14} , $N=4$ ^[17], wieder gegeben. In beiden Fällen liegen Nicht-PC-Oktaeder etwa in den Orientierungen r und m vor. Beide Strukturen haben tetragonale Symmetrie und enthalten Bereiche vom tetragonalen Wolframbronze-Typ mit leeren Kanälen mit quadratischem und fünfeckigem Querschnitt. Die Struktur von $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$ lässt sich als geordnete Verwachsung von $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$, ReO_3 und (leerer) Wolframbronze auffassen. Die idealisierten Gitterkonstanten sind^[15]:

$$a=6a_R+2b_R, \quad b=-2a_R+6b_R \quad \text{und} \quad c=c_R$$

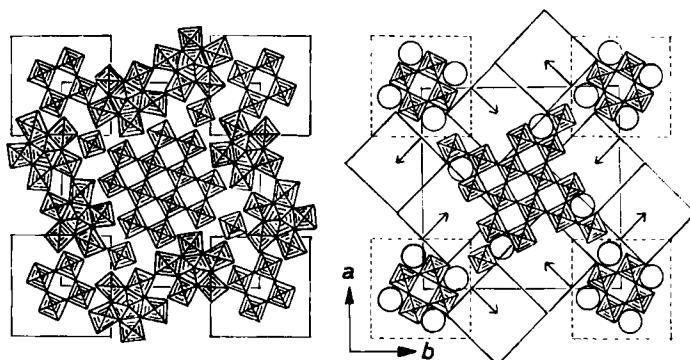


Abb. 7. Strukturmodelle von $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$. Man beachte die Bereiche der tetragonalen Wolframbronze-Struktur an den Ecken der Projektion der tetragonalen Elementarzelle.

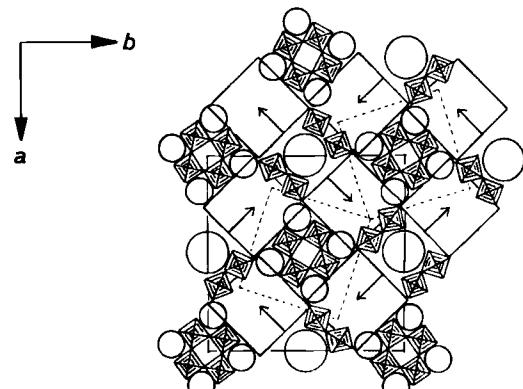
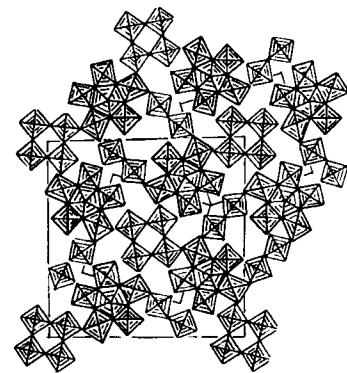


Abb. 8. Strukturmodelle von Mo_5O_{14} . Man beachte die Bereiche der tetragonalen Wolframbronze-Struktur an den Ecken und im Zentrum der Projektion der tetragonalen Elementarzelle, ebenso die diamantartige Verknüpfung von Oktaedern mit dem Kopf der PCs.

Die Struktur von Mo_5O_{14} (Abb. 8) enthält ebenfalls Wolframbronze-Bereiche, die miteinander über eine Spiegel-ebene verknüpft sind. In der idealisierten Struktur entspricht der Winkel zwischen den beiden Bereichen $2 \arctg 1/2$. Die idealisierte Elementarzelle hat die Gitterkonstanten (vgl. [4])

$$a = 6a_R, \quad b = 6b_R \quad \text{und} \quad c = c_R$$

Man beachte die großen sechseitigen Kanäle in Mo_5O_{14} .

In $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $N=3^{[1]}$ (siehe Abb. 9), haben alle Nicht-PC-Oktaeder die gleiche Orientierung. Wie das Modell zeigt, kann man sich die Struktur als aus „Scheiben“ aufgebaut vorstellen, das heißt aus geordneten Verwachsungen von Strukturen vom $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ - und ReO_3 -Typ. Die Scheiben verlaufen parallel (100) in $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$; die Dicke einer Scheibe entspricht dem Doppelten der Kantenlänge einer quadratischen Grundfläche oder zwei PCs. Zwischen den Scheiben befinden sich große, sechseckige Lücken; die Scheiben werden durch kantenverknüpfte PCs zusammengehalten. In der idealisierten monoklinen Elementarzelle betragen die Gitterkonstanten

$$a = 5a_R + c_R, \quad b = b_R \quad \text{und} \quad c = -2a_R + 3c_R$$

In $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, $N=2.5^{[18, 19]}$ (Abb. 10), liegen Nicht-PC-Oktaeder in den drei Orientierungen m , b und r vor. Wie $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ist diese Struktur aus Scheiben aufgebaut, die par-

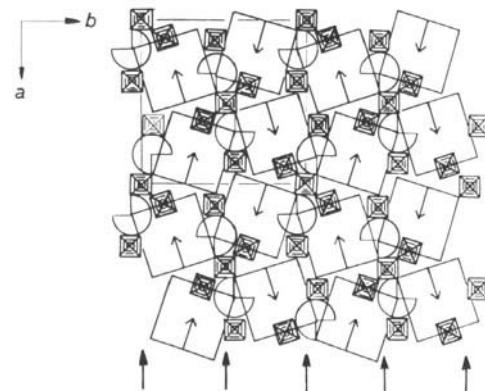
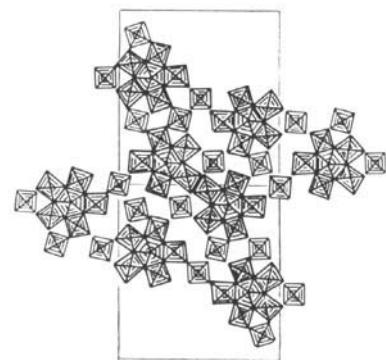


Abb. 10. Strukturmodelle von $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$. Die Pfeile (ganz unten) markieren die Dicke der aus PCs und MoO_6 -Oktaedern gebildeten Scheiben, die parallel (010) angeordnet sind. Zwischen ihnen verlaufen siebenseitige Kanäle längs [001]. Kantenverknüpfte PCs (auf den Kantenmitteln der a - und b -Achsen) halten die Scheiben zusammen.

allel (010) in $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ verlaufen. Die Scheiben bestehen in geordneter Weise aus PCs und Oktaedern MoO_6 . Die Dicke einer Scheibe entspricht einer PC. Zwischen den Scheiben erkennt man siebeneckige Lücken; die Scheiben

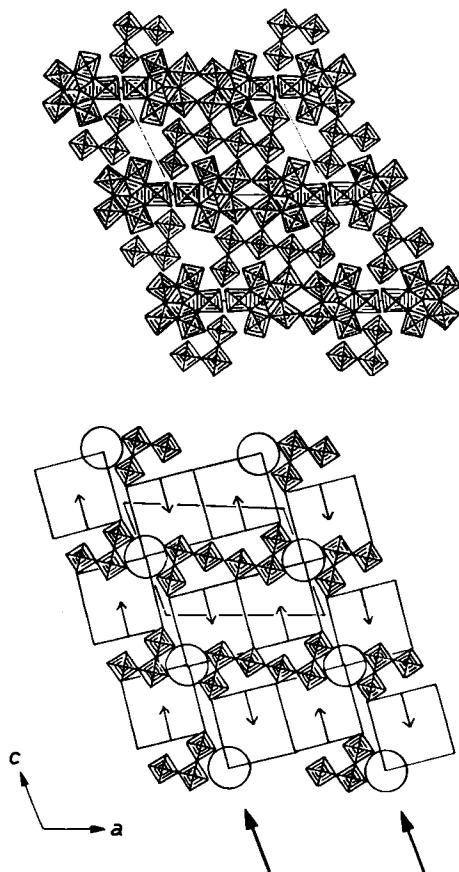


Abb. 9. Strukturmodelle von $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Die Pfeile (ganz unten) markieren die Dicke einer Scheibe, die durch Verwachsung einer Struktur vom $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ -Typ mit WO_3 zustandekommt. Die Scheiben sind parallel (100) angeordnet. Längs [010] verlaufen große, leere sechseitige Kanäle. Die Scheiben werden von kantenverknüpften PCs an den Ecken der Elementarzelle zusammengehalten.

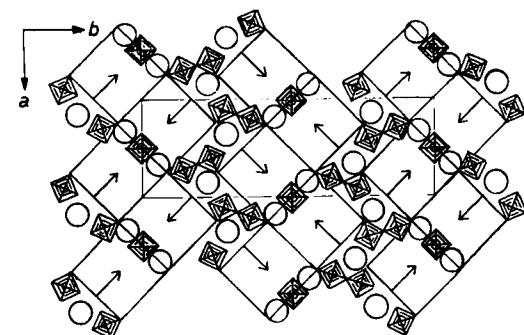
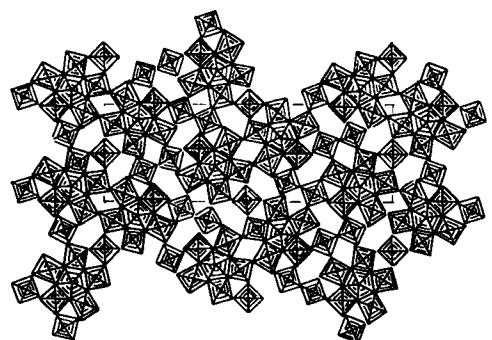


Abb. 11. Strukturmodelle von $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$. Man beachte die beiden PCs, die mit demselben Oktaeder verknüpft sind (vgl. Abb. 2d).

werden durch kantenverknüpfte PCs zusammengehalten. Die idealisierte orthorhomische Elementarzelle hat die Gitterkonstanten

$$a=4a_R+4b_R, \quad b=-4a_R+4b_R \quad \text{und} \quad c=c_R$$

Abbildung 11 zeigt ein Modell von $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$, $N=2.5^{[20]}$. Hier liegen Einheiten vor, die bereits in Abschnitt 2 erwähnt wurden (Abb. 2d): Zwei PCs sind durch ein gemeinsames MO_6 -Oktaeder verknüpft. Diese „Doppel-PCs“ werden mit ihresgleichen diamantartig verbunden. Dies führt zu einer zickzackförmigen Anordnung von PCs, die wiederum Scheiben parallel zu (010) bilden. Zwischen diesen Scheiben erkennt man weitere pentagonale Lücken und Nicht-PC-Oktaeder in *r*- und *m*-Orientierung. Die Gitterkonstanten der idealisierten orthorhomischen Elementarzelle sind^[4]

$$a=3a_R-b_R, \quad b=3(a_R+3b_R) \quad \text{und} \quad c=c_R$$

$\text{Na}_7\text{Nb}_{15}\text{W}_{13}\text{O}_{80}$, $N=1^{[21]}$ (Abb. 12a), ist aus gerade verlaufenden Schichten von PCs aufgebaut, die wie in $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ und $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ über gemeinsame Dreiecke verknüpft sind. Die Struktur ist analog zu der des Lithiumniobats; benachbarte Schichtpakete verlaufen antiparallel. Nicht-PC-Oktaeder in *r*- und *m*-Orientierung verknüpfen die Schichten. Zwischen den Schichten werden Kanäle mit S-förmigem Querschnitt erzeugt, die die Na-Atome aufnehmen. Ein mit dem ReO_3 -Typ vergleichbares Modell hat orthorhomatische Symmetrie mit

$$a=6(4/5a_R+2/5c_R), \quad b=2(a_R+2b_R) \quad \text{und} \quad c=c_R$$

Abbildung 12b zeigt ein HREM-Bild der Kristallstruktur der isotypen Kaliumverbindung. Während die PCs deutlich erkennbar sind, lassen sich die Kaliumatome in den Kanälen schwieriger ausmachen.

Abbildung 13 gibt einen Überblick über die in diesem Abschnitt besprochenen Anordnungen von PCs und MX_6 -Oktaedern. Man beachte, daß N Nicht-PC-Oktaeder in *r*-, *m*- oder *b*-Orientierung zu jeder PC gehören. Mit einer Ausnahme ist der Kopf der PC stets über ein gemeinsames Dreieck mit einem Oktaeder einer anderen PC (siehe Abb. 5a und 12a) oder mit einem Nicht-PC-Oktaeder verknüpft. Die Ausnahme ist Mo_5O_{14} , bei dem der Kopf einer PC diamantartig mit zwei Nicht-PC-Oktaedern verknüpft ist (Abb. 8). Der Rest der PC ist mit vier weiteren Nicht-PC-Oktaedern über gemeinsame Dreiecke verbunden (Abb. 13e). Dies führt zu einer Struktur, in der die PCs vollständig voneinander getrennt vorliegen – ein besonderes Merkmal der Struktur von Mo_5O_{14} . Ähnliche isolierte PCs kennt man nur noch als Defekte, wie Abbildung 4e zeigt.

Berechnete Gitterkonstanten bezogen auf *d* und gefundene Werte in realen Strukturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Um diese Werte besser miteinander vergleichen zu können, sind auch die Achsenverhältnisse angegeben. Man beachte, daß in allen hier besprochenen Strukturen stets eine kurze Achse (3.8 bis 3.9 Å) auftritt; sie entspricht der Diagonalen eines MX_6 -Oktaeders. Meistens sind die beobachteten Achsenverhältnisse etwas kleiner als die berechneten; alles in allem ist die Übereinstimmung jedoch zufriedenstellend. Die größten Abweichungen findet

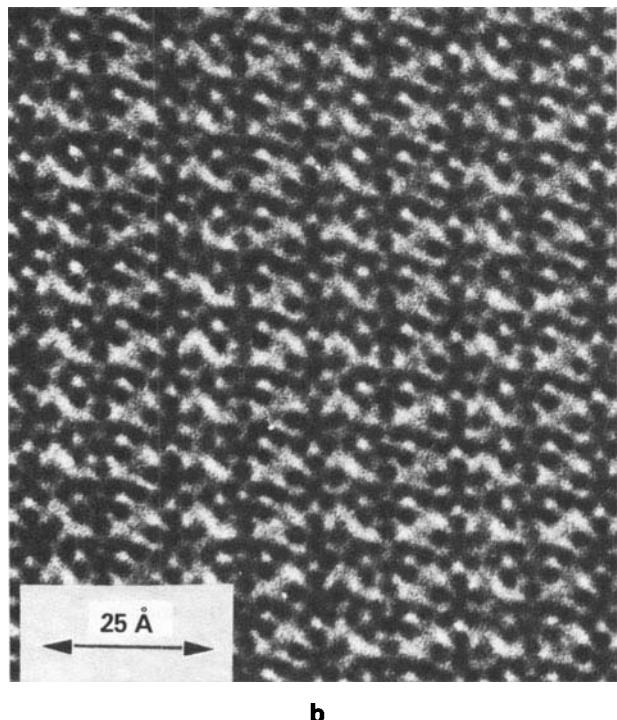
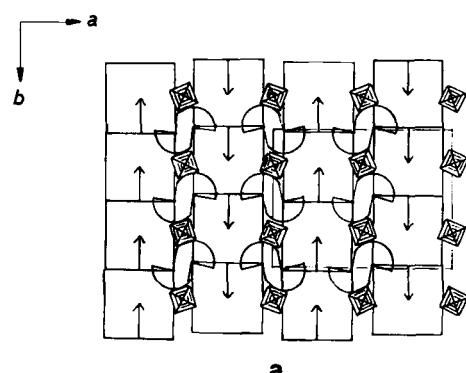
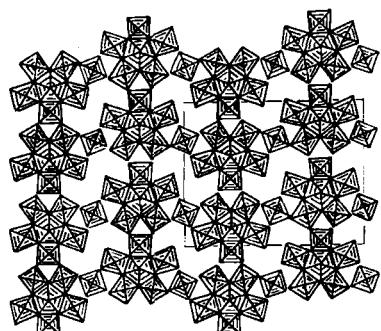


Abbildung 12. a) Strukturmodelle von $\text{Na}_7\text{Nb}_{15}\text{W}_{13}\text{O}_{80}$ (ohne Natriumatome). b) Abbildung eines dünnen Kristalliten der mit $\text{Na}_7\text{Nb}_{15}\text{W}_{13}\text{O}_{80}$ isotypen Kaliumverbindung mit der Hochauflösenden Durchstrahlungselektronenmikroskopie (HREM). Mikroskop JEOL JEM 200 CIX, Beschleunigungsspannung 200 kV, Defokus $\approx -500 \text{ \AA}$, Objektiv-Apertur 0.42 \AA^{-1} . Elektronenstrahl parallel zur (kurzen) *c*-Achse.

man bei $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ (*b*-Achse), $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (*a*-Achse) und $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ sowie Nb_2WO_8 (*a*- bzw. *c*-Achse). Die ersten beiden Strukturen heben sich deswegen heraus, weil sie kantenverknüpfte PCs mit einer kurzen M–M-Bindung

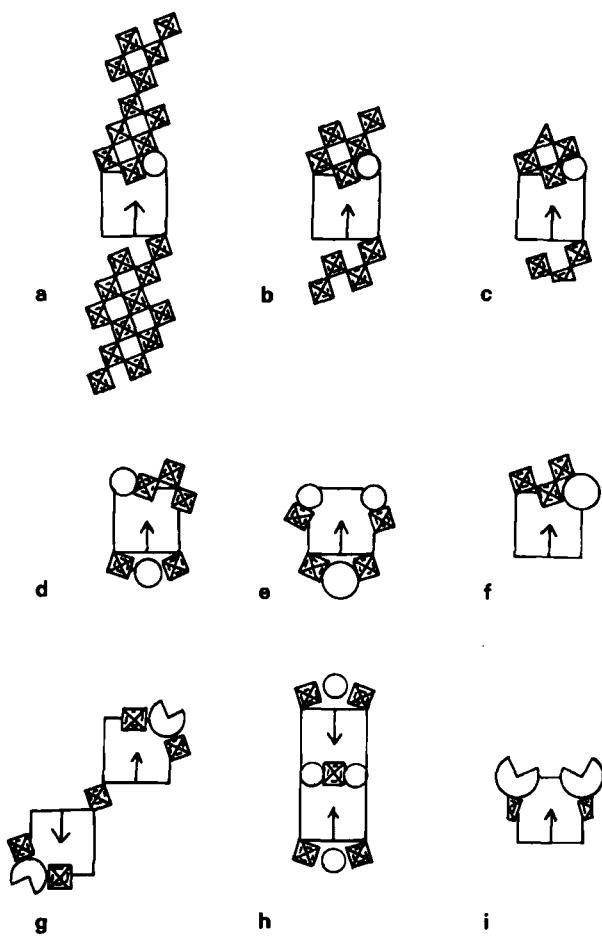


Abb. 13. Überblick über Baueinheiten in einigen Strukturen mit PCs:
a) $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{WO}_3$; b) $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$; c) $\text{W}_{12}\text{O}_{34}$; d) $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$; e) Mo_{10}O_4 ; f) $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$; g) Mo_{10}O_7 ; h) $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$; i) $\text{Na}_7\text{Nb}_{15}\text{W}_{13}\text{O}_{80}$. Kleine Kreise bezeichnen pentagonale, große sechseckige Kanäle. Ein Dreiviertel-Kreis bezeichnet in g) einen siebenseitigen Kanal und in i) einen Teil eines Kanals mit S-förmigem Querschnitt.

senkrecht zur gemeinsamen Oktaederkante enthalten. Dies verkürzt wohl die a -Achse bei $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, in welchem die W-W-Bindungen parallel zu dieser Achse angeordnet sind. Das gleiche gilt für $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, obwohl die Mo-Mo-Bindung nicht genau parallel zur b -Achse liegt. Man beachte auch, daß die berechneten Zellvolumina (Tabelle 1) bei diesen beiden Verbindungen größer sind als $(M - P)d^3$ (siehe unten). Bei $\text{LiNb}_6\text{O}_1\text{F}$ ist die a -Achse kürzer als der betreffende Abstand in einer ReO_3 -Struktur. Dies bedeutet ein engeres Zusammenrücken der Atome und folglich eine höhere Stabilität der PC.

Bei der Besprechung der geometrischen Eigenschaften der PC hatten wir angenommen, daß das Volumen von fünf Oktaedern plus dem einer pentagonalen Bipyramide gleich dem von fünf Oktaedern in einer ReO_3 -Struktur ist (vgl. Abb. 1c, d). Wir können nun die Gültigkeit dieser Annahme überprüfen: Gegeben sei eine reale Struktur, die nur aus PCs oder aus PCs und Einheiten vom ReO_3 -Typ besteht. Wir wollen nun eine Durchschnitts-Elementarzelle des Inhalts MX_3 mit dem Volumen V_{av} betrachten. Hierzu dividiert man das Volumen der Elementarzelle V durch die Zahl M der M-Atome pro Elementarzelle, vermindert um die Zahl P der M-Atome im Zentrum der pentagonalen Bipyramiden. Man erhält $V_{av} = V/(M - P)$. Die Volumina V_{av} sind in Tabelle 1 angegeben; sie liegen im Bereich 54.6 \AA^3 ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) bis 63.7 \AA^3 ($\text{Na}_7\text{Nb}_{15}\text{W}_{13}\text{O}_{80}$). Diese Werte sollte man mit den entsprechenden Zellvolumina von Verbindungen vergleichen, die dem ReO_3 -Typ oder verwandten Strukturen angehören. So führt das größere Niob in NbO_2F und NaNbO_3 zu Volumina von 59.4 \AA^3 bzw. 59.5 \AA^3 ($V/8$), das kleinere Wolfram in WO_3 zu $V/4 = 52.8 \text{ \AA}^3$ ^[22, 23, 16]. Hiervon weicht die Struktur von $\text{Na}_7\text{Nb}_{15}\text{W}_{13}\text{O}_{80}$ ab: Anscheinend bewirken die Kanäle mit S-förmigem Querschnitt die Bildung einer recht sperrigen Struktur.

Tabelle 1. Berechnete und gefundene Gitterkonstanten einiger Verbindungen M_mX_n mit pentagonalen Säulen (PC).

Z = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
 M = Zahl der Metallatome pro Elementarzelle
 P = Zahl der PCs pro Elementarzelle
 $M - P$ = Zahl der Oktaeder pro Elementarzelle
 N = Zahl der Nicht-PC-Oktaeder pro Elementarzelle

V = Volumen einer Elementarzelle
 d = Länge einer Oktaederdiagonale
 V_{av} = gemitteltes Volumen einer Elementarzelle vom ReO_3 -Typ
 $N = (M - 6P)/P$; $V_{av} = V/(M - P)$

X/M	Verbindung Z $M - P$	N	Gitterkonstanten ber. gef.	Achsenverhältnisse ber. gef.	V_{av} [\AA]	Abb.	Lit.	
2.931	$4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{WO}_3$ 1 56	23	$a = 4\sqrt{10}d$ $b = d$ $c = 2\sqrt{5}d$ $\beta = 98.13^\circ$ $V = 56d^3$	48.02 \AA 3.8 \AA 16.99 \AA 98.13° $3.07 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$	12.65 1 4.47	12.6 1 4.5	55	2a, 13a [10]
2.867	$4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$ 1 28	9	$a = 2\sqrt{10}d$ $b = d$ $c = 2\sqrt{5}d$ $\beta = 98.13^\circ$ $V = 28d^3$	24.01 \AA 3.8 \AA 16.99 \AA 98.13° $1.53 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$	6.32 1 4.47	6.3 1 4.5	55	2a, 13b [10]
2.833	$\text{W}_{12}\text{O}_{34}$ 2 22	6	$a = 2\sqrt{5}d$ $b = d$ $c = \sqrt{26}d$ $\beta = 105.25^\circ$ $V = 22d^3$	17.1 \AA 3.8 \AA 19.2 \AA 105.5° $1.20 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$	4.47 1 5.10	4.5 1 5.0	55 6, 13c, 18a	[11]

Tabelle 1. Fortsetzung.

X/M	Verbindung Z M - P	N	Gitterkonstanten ber. gef.	Achsenverhältnisse ber. gef.	K_{av} [Å]	Abb.	Lit.		
2.818	$2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$	5	$a = 2\sqrt{10}d$ $b = 2\sqrt{10}d$ $c = d$ $V = 40d^3$	24.264 Å 24.264 Å 3.924 Å $2.310 \cdot 10^3 \text{ Å}^3$	6.32 6.32 1 1	6.18 6.18 1 1	57.76	7, 13d, 14	[15, 16]
2.800	Mo_5O_{14} 8 (Subzelle)	5	$a = 6d$ $b = 6d$ $c = d$ $V = 36d^3$	23.00 Å 23.00 Å 3.937 Å $2.082 \cdot 10^3 \text{ Å}^3$	6.00 6.00 1 1	5.84 5.84 1 1	57.85	8, 13e	[17]
2.778	W_6O_{25}	3	$a = 2\sqrt{5}d$ $b = d$ $c = \sqrt{13}d$ $\beta = 97.12^\circ$ $V = 16d^3$	[a]	4.47 1 3.61			16, 18b	[25]
2.722	$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$	3	$a = \sqrt{26}d$ $b = d$ $c = \sqrt{13}d$ $\beta = 112.38^\circ$ $V = 17d^3$	18.28 Å 3.775 Å 13.98 Å 115.14° $8.733 \cdot 10^2 \text{ Å}^3$	5.10 1 3.61	4.82 1 3.70	54.58	9, 13f, 15, 16	[1]
2.778	Mo_9O_{25}	3	$a = 4\sqrt{2}d$ $b = 4\sqrt{2}d$ $c = d$ $V = 32d^3$	[b]	5.66 5.66 1			17	
2.765	$\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$	2.5	$a = 4\sqrt{2}d$ $b = 4\sqrt{2}d$ $c = d$ $V = 32d^3$	21.61 Å 19.63 Å 3.951 Å $1.676 \cdot 10^3 \text{ Å}^3$	5.66 5.66 1	5.47 4.97 1	55.87	10, 13g, 17	[18, 19]
2.765	$4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$	2.5	$a = \sqrt{10}d$ $b = 3\sqrt{10}d$ $c = d$ $V = 30d^3$	12.251 Å 36.621 Å 3.94 Å $1.768 \cdot 10^3 \text{ Å}^3$	3.16 9.49 1	3.11 9.29 1	58.9	11, 13h, 14	[20]
2.857	$\text{Na}_7\text{Nb}_{15}\text{W}_{13}\text{O}_{80}$	1	$a = (12/\sqrt{5})d$ $b = 2\sqrt{5}d$ $c = d$ $V = 24d^3$	21.962 Å 17.763 Å 3.9165 Å $1.528 \cdot 10^3 \text{ Å}^3$	5.37 4.47 1	5.61 4.53 1	63.66	12, 13i	[21, 33]
2.667	Nb_2WO_8	0	$a = d$ $b = 2\sqrt{5}d$ $c = 2\sqrt{5}d$ $V = 20d^3$	3.946 Å 17.616 Å 16.617 Å $1.155 \cdot 10^3 \text{ Å}^3$	1 4.47 4.47	1 4.46 4.21	57.75		[9]
2.667	$\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$	0	$a = 2\sqrt{5}d$ $b = d$ $c = \sqrt{5}d$ $V = 10d^3$	16.635 Å 3.964 Å 8.888 Å $5.861 \cdot 10^2 \text{ Å}^3$	4.47 1 2.24	4.20 1 2.24	58.61	1b, 2a, 3, 5a, 21a	[8]
2.667	$\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$	0	$a = d$ $b = (1/3)\sqrt{65}d$ $c = (5/3)\sqrt{5}d$ $\alpha = 93.18^\circ$ $V = 10d^3$	3.949 Å 10.192 Å 14.721 Å $\pi/2$ $5.925 \cdot 10^2 \text{ Å}^3$	1 2.69 3.73	1 2.58 3.73	59.25	5b, 21b	[14]
2.667	AM_6X_{16}	0	$a = d$ $b = 2\sqrt{5}d$ $c = \sqrt{5}d$ $V = 10d^3$	[c]	1 4.47 2.24			5c	

[a] Beobachtet als struktureller Defekt in anoxidiertem $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. [b] Hypothetische Struktur, verwandt mit $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$. [c] Hypothetische Struktur, vgl. $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$.

4. Defekte in Strukturen mit pentagonalen Säulen

In diesem Abschnitt wollen wir uns mit Defekten in einigen der bereits besprochenen Verbindungen beschäftigen. Abbildung 14 zeigt Domänen von $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$, getrennt durch eine Domäne aus Elementarzellen von $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$ ^[15]. Man beachte die sechs wie in der

Struktur von $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ angeordneten PCs, die die dazwischenliegende Domäne durchqueren. Sie reichen vom Anfang bis zum Ende der $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$ -Domänen und halten sie so im Grunde zusammen.

Einige interessante Defekte wurden bei $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ^[24, 25] beobachtet. Abbildung 15a zeigt das Modell eines Defektes parallel (100) in $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Die übliche diamantartige Ver-

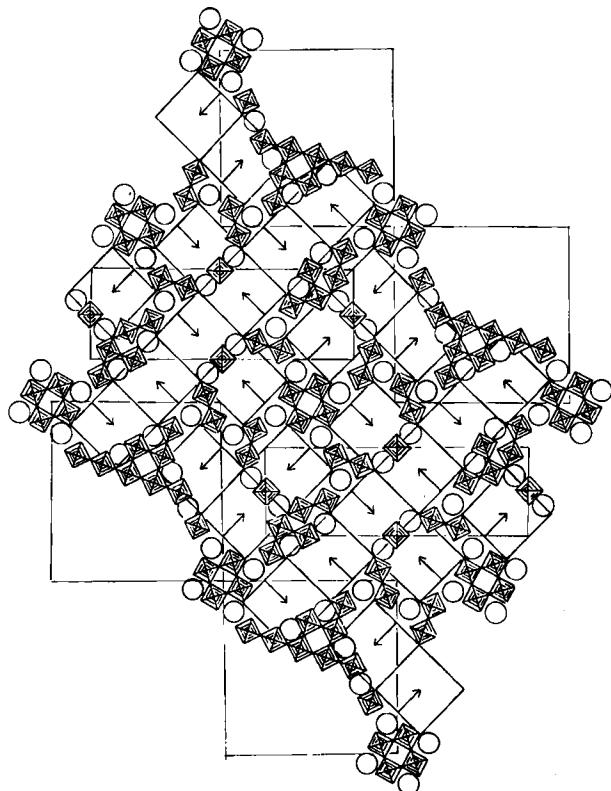


Abb. 14. Modelle zweier Domänen (oben rechts und unten links) von $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$ (siehe Abb. 7) mit gleicher Orientierung, die aber voneinander durch Elementarzellen von $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$ (siehe Abb. 11) getrennt sind (nach der Interpretation in [15]).

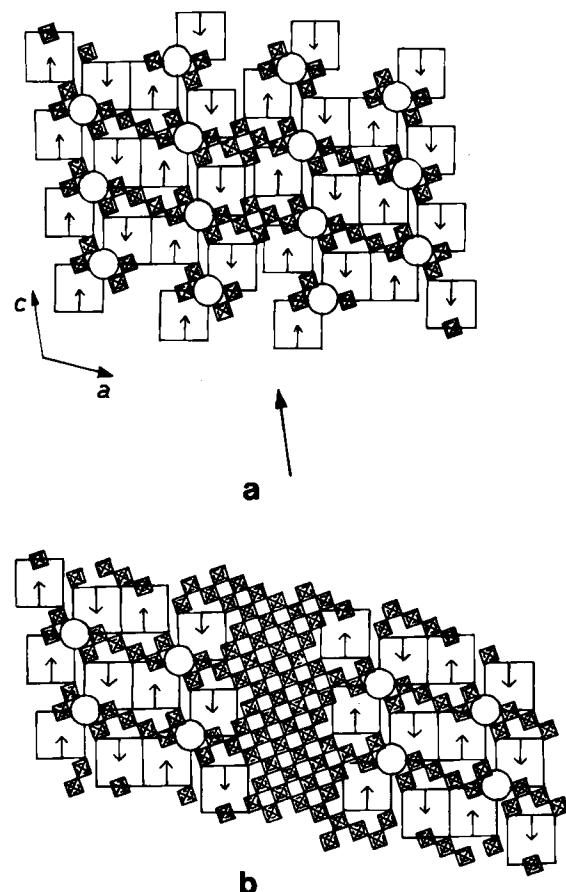


Abb. 15. a) Modell eines durch einen Pfeil angedeuteten Defektes parallel (100) in $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (vgl. Abb. 9). b) Modell eines ausgedehnteren Defektes vom WO_3 -Typ in $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Der Defekt ist von derselben Art wie der in Abb. 15a.

knüpfung von zwei PCs wird durch eine Eckenverknüpfung ersetzt, während zusätzlich zwei weitere Oktaeder in die Struktur eingeführt werden. In Abbildung 15b ist das Modell eines ausgedehnten Defektes derselben Art wiedergegeben. Dieser tritt in einer anoxidierten $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Probe auf, ebenso auch der Defekt, den Abbildung 16 zeigt. Seine Zusammensetzung ist W_9O_{25} mit Z (Zahl der Formeleinheiten)=2 und N (Nicht-PC-Oktaeder)=3, hier verwachsen mit $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Die Struktur von W_9O_{25} kann als geordnete Verwachsung von Strukturen vom $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ - und ReO_3 -Typ aufgefaßt werden, ähnlich wie die Struktur von $\text{W}_{12}\text{O}_{34}$. Abbildung 16 macht deutlich, daß W_9O_{25} und $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ über eine kristallographische Scherung miteinander in Beziehung stehen; der Scherprozeß verläuft parallel (100) in $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. In W_9O_{25} sind zwei pentagonale Kanäle enthalten. Sie werden von Oktaedern gebildet, von denen zwei sich an beiden Kanälen beteiligen.

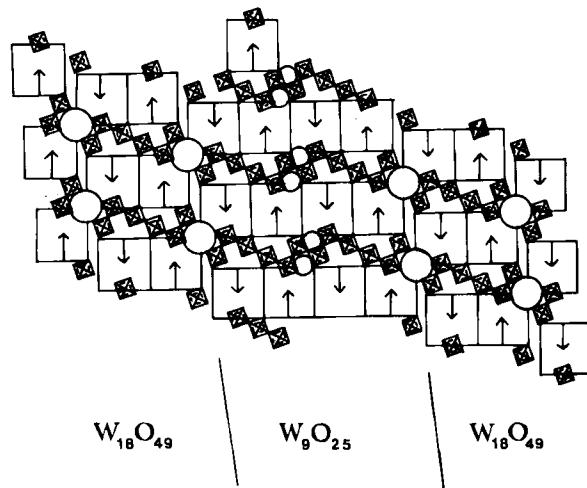


Abb. 16. Modell eines strukturellen Defektes in anoxidiertem $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Man sieht die Verwachsung zwischen W_9O_{25} (in der Mitte) und $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Die pentagonalen Kanäle (kleine Kreise) in der Struktur von W_9O_{25} haben zwei Oktaeder gemeinsam.

Die Struktur von $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ kann in ähnlicher Weise interpretiert werden. Dazu muß man eine hypothetische Struktur wie in Abbildung 17a zugrundelegen, deren Zusammensetzung Mo_9O_{25} entspricht, $Z=4$, $N=3$; die Ele-

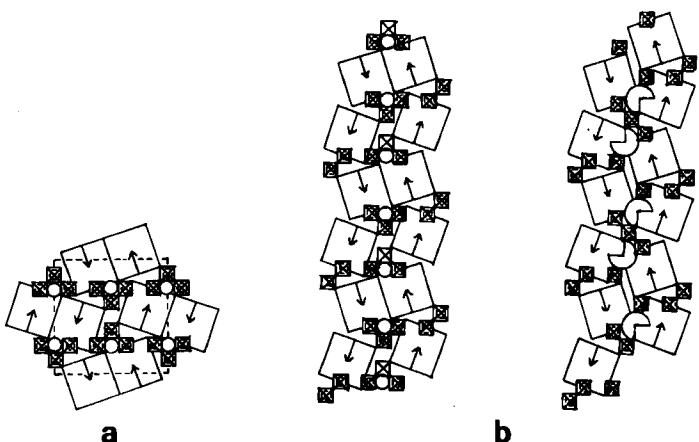


Abb. 17. a) Modell der hypothetischen Mo_9O_{25} -Struktur. b) Ein kristallographischer Scherprozeß überführt das hypothetische Mo_9O_{25} (links) in $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ (rechts). Die nur durch ein durchkreuztes Quadrat gekennzeichneten Oktaeder (links) werden dabei eliminiert.

mentarzelle ist angedeutet. Ein kristallographischer Scherprozeß bewirkt folgende „Reaktion“:



Abbildung 17b gibt die dadurch hervorgerufenen Strukturänderungen wieder. Hyde et al.^[26] diskutieren einen ähnlichen Prozeß für den „Übergang“ von Mo_5O_{14} nach $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$.

5. Verwachsungen von pentagonalen Säulen mit Strukturen vom ReO_3 -Typ

Zwei wichtige Strukturtypen lassen sich verstehen, wenn man die Möglichkeiten der Verwachsung von PCs und Strukturen vom ReO_3 -Typ berücksichtigt. Im ersten Falle werden PCs über gemeinsame Dreiecke in Richtung des Pfeils im hier verwendeten Symbolismus verknüpft. Diese Schichtpakete aus PCs verlaufen gerade und können geordnet von Oktaedern durchsetzt sein. Auf diese Weise können wir die Struktur von $\text{Na}_2\text{Nb}_{15}\text{W}_{13}\text{O}_{80}$ ^[21] mit $N=1$ verstehen. Ähnliche Strukturen mit $N>1$ kann man sich leicht vorstellen.

Der zweite Strukturtyp besteht ebenfalls aus Schichtpaketen, die aber durch diamantartige Verknüpfung der PCs senkrecht zur Pfeilrichtung entstehen. Zwischen diese gewellten Schichten^[3] können ReO_3 -Netze aus MO_6 -Oktaedern eingeordnet werden. Dieses Arrangement liegt z. B. in den Strukturen von $\text{W}_{12}\text{O}_{34}$ und W_9O_{25} vor.

Interessanterweise sind wiederum zwei Strukturtypen – je nach gegenseitiger Anordnung der Schichtpakete – möglich. Projiziert man eine Schicht parallel zur Pfeilrichtung auf die Nachbarschicht, so passen die PCs mehr oder weniger gut aufeinander (Abb. 18a, b). Welcher Strukturtyp entsteht, hängt nun davon ab, ob parallel oder antiparallel ausgerichtete PCs besser zur Deckung zu bringen sind. So passen in $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$ und den W_9O_{25} -Defekten in $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ PCs in paralleler und in $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{WO}_3$ sowie in $\text{W}_{12}\text{O}_{34}$ in antiparalleler Ausrichtung am besten aufeinan-

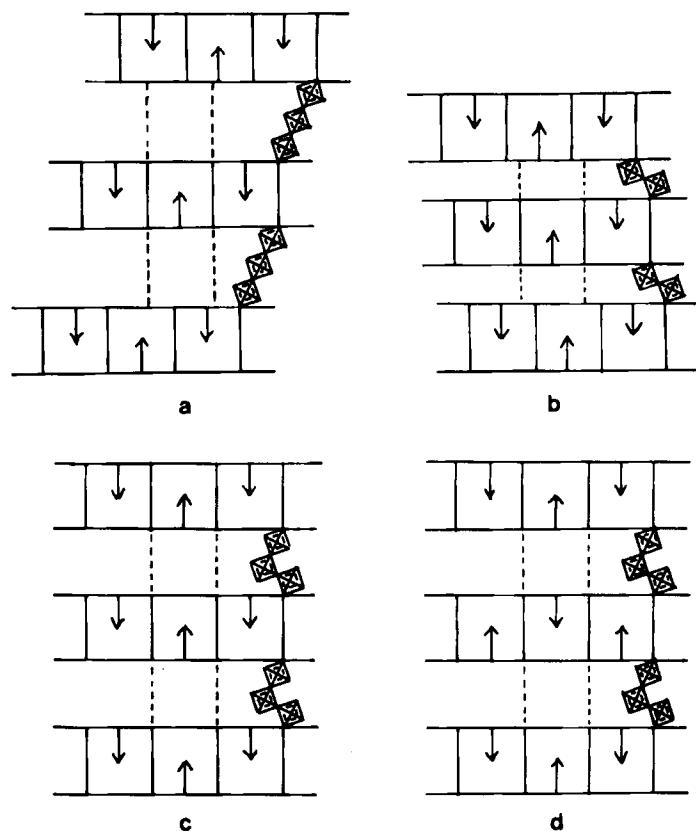


Abb. 18. Strukturmodelle von a) $\text{W}_{12}\text{O}_{34}$ und b) W_9O_{25} . Die gestrichelt ange- deuteten Projektionen zeigen, daß in a) antiparallel verlaufende PCs am besten aufeinanderpassen und in b) parallel verlaufende. Strukturmodelle mit $N=5$ sind in c) und d) gezeigt; hier passen parallel bzw. antiparallel verlaufende PCs exakt aufeinander.

der. Ein besonderer Fall liegt bei Strukturen mit $N=5$ vor: Hier kommen die PCs exakt zur Deckung (siehe Abb. 18c, d). Weitere strukturelle Möglichkeiten ergeben sich durch die Einfügung von Oktaedern in r-, m- und b-Orientierung zwischen den Schichten (Abb. 19). Man beachte auch die topologische Verwandtschaft mit der tetragonalen Wolframbronze-Struktur (Abb. 19b, unten).

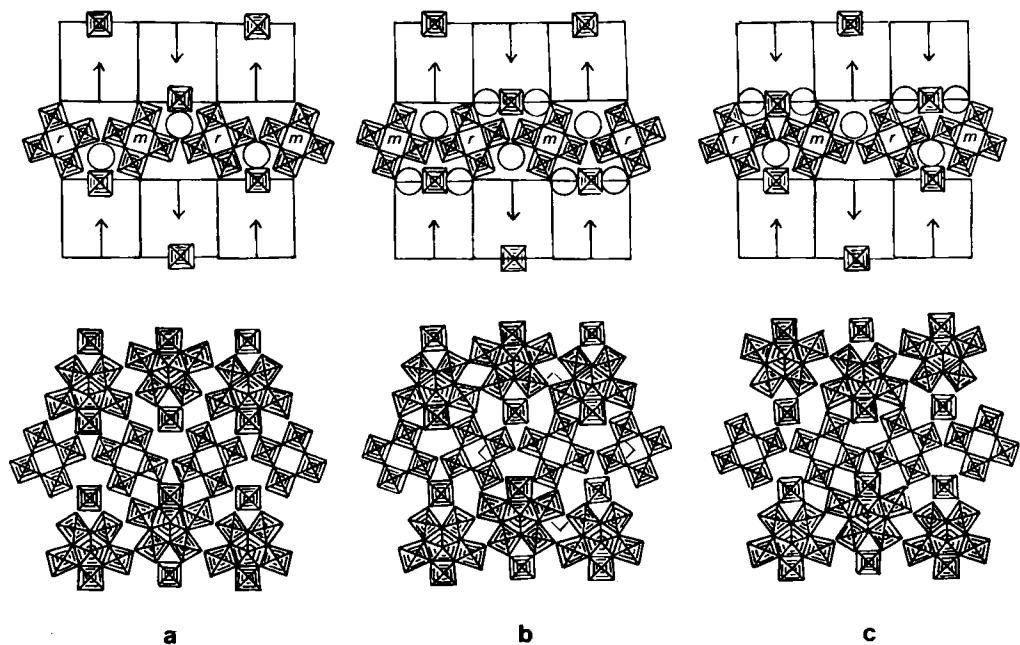


Abb. 19. a)-c), jeweils oben: Drei mit PC-Symbolen ($N=5$) erzeugte Strukturmodelle. Man beachte, daß die Zwillingsebenen parallel zur Pfeilrichtung und senkrecht zur Papierebene verlaufen. Die Kreise deuten pentagonale Kanäle an. a)-c), jeweils unten: Detaillierte Strukturmodelle der drei oben dargestellten Strukturen. Der Bereich der tetragonalen Wolframbronze-Struktur in b) ist durch eine Elementarzelle angedeutet.

Folgende Beobachtungen sind bemerkenswert: Ausgehend von einer Verwachsungsstruktur mit aufeinanderpassenden parallelen PCs können wir N nach und nach vermindern, bis wir an die Grenze des $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ -Typs mit $N=0$ gelangen (vgl. Abb. 5a). Eine Verwachsung mit anti-parallelen PCs führt zu einer Grenzstruktur, bei der zwei PCs ein Oktaeder gemeinsam haben. Eine solche Anordnung ist bisher nicht beschrieben worden, doch kennt man PCs mit zwei gemeinsamen Oktaedern in $\text{TiNb}_7\text{O}_{18}$ ^[27] und der isotopen Rubidiumverbindung^[28]. Strukturmodelle sind in Abbildung 20 gezeigt.

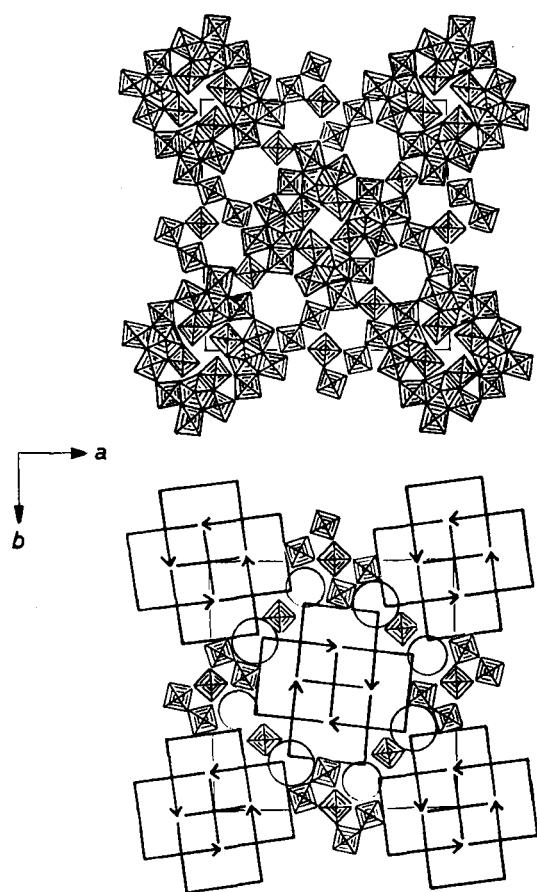


Abb. 20. Strukturmodelle von $\text{TiNb}_7\text{O}_{18}$. Man beachte die Gruppierungen von vier PCs mit gemeinsamen Oktaedern und die Kanäle mit sechs und sieben Seiten.

Zum Abschluß dieses Abschnittes sei noch auf die Möglichkeiten hingewiesen, Strukturen von der hypothetischen Mo_9O_{25} -Struktur (Abb. 17a) abzuleiten. Man kann den Wert von N vergrößern und weitere MoO_6 -Oktaeder einbauen. Allerdings sind solche Strukturen wohl noch unbekannt.

6. Einige Bemerkungen zur Bildung pentagonaler Säulen

In diesem Überblick über Modelle für geordnete Strukturen und Defektstrukturen haben wir gesehen, daß PCs isoliert (Abb. 4e) oder wie in Mo_9O_{14} (Abb. 8) von Ausschnitten der ReO_3 -Struktur umgeben vorkommen können. Im allgemeinen sind sie jedoch diamantartig, über gemeinsame Dreiecke oder über gemeinsame Kanten miteinander

verknüpft. Strukturen dieser Art dürften sich dadurch bilden, daß ein Kristall in einer Matrix der Zusammensetzung MX_{3-x} so wächst, daß ein Netz vom ReO_3 -Typ mit gelegentlichen Versetzungen in Form von PCs (und/oder kristallographischen Scherungen) gebildet wird^[6, 29]. Eine PC scheint eine sehr günstige Anordnung von Metallatomen und Anionen X zu sein. Aufgrund ihrer Geometrie kann sie sich mit weiteren PCs oder mehr oder weniger großen Ausschnitten aus einer Struktur vom ReO_3 -Typ verbinden, und zwar in Abhängigkeit vom Verhältnis der Reaktanten. Bei diesem Prozeß können Defekte oder geordnete Strukturen erzeugt werden. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, daß die Strukturen von $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ und $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ Beispiele für Verzwillingungen im Bereich von Elementarzellen sind^[30]. In Abbildung 21a wird ein ReO_3 -Netz auf der Ebene $(2\bar{1}0)_R$ in regelmäßiger Weise wiederholt. Die Zwillingsblöcke sind $2.5 d$ dick, wenn man längs $[100]_R$ mißt. Das sich so ergebende Netzwerk des $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ -Typs kann symbolisiert werden als

2.5, 2.5, 2.5, 2.5, ...

mit einer Identitätsperiode von $5 d$.

Die Struktur von $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ läßt sich ähnlich ableiten (Abb. 21b). Die Zwillingsblöcke sind hier verschieden:

1, 1.5, 1, 1.5, 1, 1.5, ...

Wieder ist die Identitätsperiode $5 d$. Man beachte auch den Winkel von $2\arctg 1/2$ zwischen den Diagonalen der Oktaeder der Zwillingsblöcke vom ReO_3 -Typ. Die hypothetische Struktur in Abbildung 5c kann man symbolisieren gemäß

1, 1.5, 1.5, 1, 1, ...

wieder mit einer Identitätsperiode von $5 d$.

Es ist betont worden, daß Zwillingssebenen Koordinationspolyeder enthalten, die in den Mutterstrukturen nicht vorkommen^[30]. Die PC-Bildung läßt sich in der Tat durch chemische Verzwillingung in der ReO_3 -Struktur beschreiben. So finden wir PCs auf den Zwillingsebenen in $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ und $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$. Die Koordinationspolyeder der Natriumatome befinden sich ebenfalls auf diesen Ebenen. Auch die Atomanordnungen in Abbildung 4 können leicht durch chemische Verzwillingung in der ReO_3 -Struktur abgeleitet werden.

Im MO_6 -Netzwerk von $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ tritt senkrecht zur Projektionsebene (Abb. 21a) eine Serie von Gleitspiegellebenen in Richtung $[100]$ auf. Ersetzt man jede zweite durch eine Spiegelebene, geht die Struktur von $\text{LiNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ in die tetragonale Wolframbronze-Struktur (Abb. 2b) über; auf die geometrische Verwandtschaft beider Strukturen haben Lundberg et al.^[31] verwiesen. Letztere Struktur kann man aus dem ReO_3 -Typ auch durch chemische Vierlingsbildung herleiten, die dadurch charakterisiert ist, daß zwei Serien von Zwillingssebenen senkrecht zueinander angeordnet sind und die Vierlingseinheit umschreiben^[31]. Die Abmessungen der idealisierten Elementarzelle in der Wolframbronze-Struktur sind aus denen von ReO_3 abgeleitet worden^[4, 32]. Die Verwachsungsstrukturen in den Abbil-

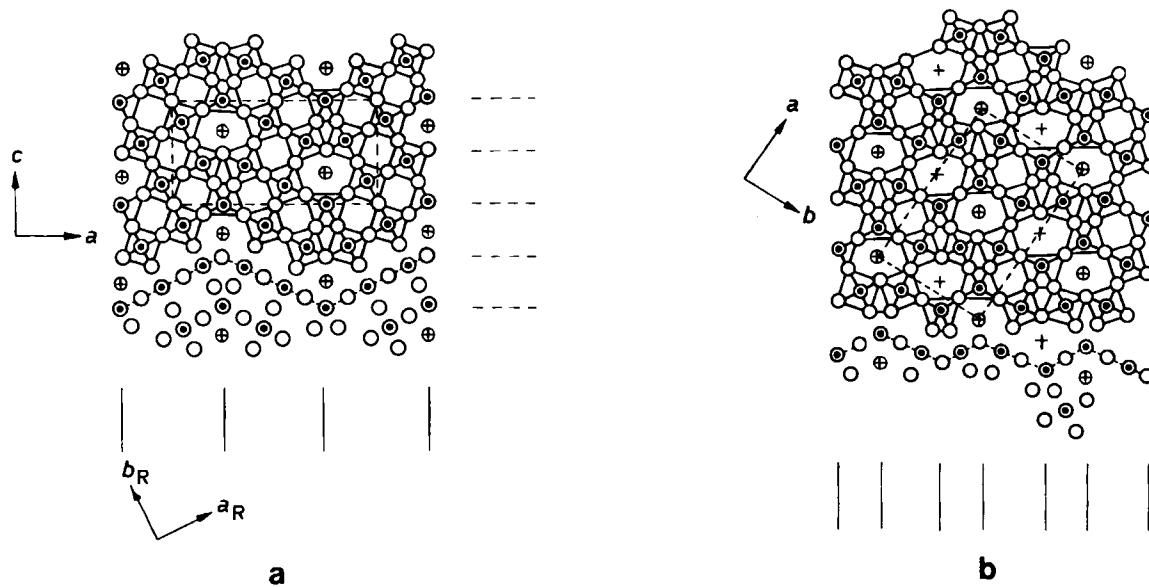


Abb. 21. Oktaedernetzwerke in a) $\text{LiNb}_3\text{O}_{1.5}\text{F}$ und b) $\text{NaNb}_3\text{O}_{1.5}\text{F}$, wie sie durch Verzwilligung der ReO_3 -Mutterstruktur entstehen. Kleine Kreise bezeichnen Sauerstoff- und Fluor-, eingekreiste Punkte Niobatome. Eine Serie von Zwillingsebenen senkrecht zur Projektionsebene ist unten angedeutet. Die Elementarzellen sind eingezeichnet. Man beachte die in a) auf der rechten Seite angedeuteten Gleitspiegelebenen. Auch die Orientierung der ReO_3 -Subzelle in a) ist angedeutet. Die Zentren der PCs sind durch durchkreuzte Kreise gekennzeichnet, die Natriumatome in b) durch Kreuze. Die Lithiumatome in a) sind nicht eingezeichnet.

dungen 2a, 2c und 3 können ebenfalls als chemische Verzwilligungen behandelt werden^[33].

7. Schlußbemerkungen

Dieser Beitrag beschreibt eine einfache, allgemein anwendbare Methode zum Verständnis der strukturellen Beziehungen zwischen der pentagonalen Säule und Strukturen vom ReO_3 -Typ. Unseres Wissens kann man alle bisher bekannten Verbindungen, die PCs und Einheiten vom ReO_3 -Typ enthalten, auf diese Weise beschreiben und Ähnlichkeiten zwischen Strukturen mit PCs eingehender diskutieren. Die Methode hilft uns darüber hinaus bei der Klassifizierung und der Suche nach neuen Verbindungen mit interessanten Strukturmerkmalen. Sie kann auch bei der Interpretation von Gitterabbildungen von Defekten in solchen Verbindungen von großem Nutzen sein.

Der Autor möchte den Professoren A. Magnéli und L. Kihlborg sowie den Doktoren M. Lundberg, M. Nygren und M. Sundberg für wertvolle Diskussionen danken. – Diese Arbeit wurde vom Swedish Natural Science Research Council unterstützt.

Eingegangen am 20. Mai 1985 [A 575]
Übersetzt von Priv.-Doz. Dr. Gerd Meyer, Gießen

- [1] A. Magnéli, *Ark. Kemi* 1 (1949–50) 223.
- [2] M. Lundberg, *Chem. Commun. Univ. Stockholm* (1971) No. 12.
- [3] M. Lundberg, M. Sundberg, A. Magnéli, *J. Solid State Chem.* 44 (1982) 32.
- [4] B. G. Hyde, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. A* 29 (1973) 243.
- [5] T. Ekström, *Chem. Commun. Univ. Stockholm* (1975) No. 7.
- [6] T. Ekström, R. J. D. Tilley, *Chem. Scr.* 16 (1980) 1.
- [7] T. Hörlin, B.-O. Marinder, M. Nygren, *Rev. Chim. Minér.* 19 (1982) 231.
- [8] M. Lundberg, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 2274.
- [9] M. Lundberg, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 2932.
- [10] S. Iijima, *Acta Crystallogr. A* 34 (1978) 922.
- [11] M. Sundberg, *Chem. Scr.* 14 (1978–79) 161.
- [12] A. Magnéli, *Ark. Kemi* 24 (1949) 213.
- [13] S. Iijima, J. G. Allpress, *Acta Crystallogr. A* 30 (1974) 29.
- [14] S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 2285.
- [15] S. Iijima, J. G. Allpress, *Acta Crystallogr. A* 30 (1974) 22.
- [16] R. S. Roth, J. L. Waring, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 70A (1966) 281.
- [17] L. Kihlborg, *Ark. Kemi* 21 (1963) 427.
- [18] L. Kihlborg, *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 954.
- [19] L. Kihlborg, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 1612.
- [20] A. Sleight, *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 1102.
- [21] B.-O. Marinder, M. Sundberg, *Acta Crystallogr. C* 40 (1984) 1303.
- [22] L. K. Frevel, H. W. Rinn, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 626.
- [23] P. Voussen, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 545.
- [24] W. Sahle, *J. Solid State Chem.* 45 (1982) 324.
- [25] W. Sahle, *J. Solid State Chem.* 45 (1982) 334.
- [26] B. G. Hyde, A. N. Bagshaw, S. Andersson, M. O'Keeffe, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 4 (1974) 43.
- [27] V. Bhinde, M. Gasperin, *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 1318.
- [28] B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd, B. K. Miskin, *Natl. Bur. Stand. (US) Spec. Publ.* 364, S. 15.
- [29] M. Sundberg, *Chem. Commun. Univ. Stockholm* (1981) No. 5.
- [30] S. Andersson, B. G. Hyde, *J. Solid State Chem.* 9 (1974) 92.
- [31] J.-O. Bovin, S. Andersson, *J. Solid State Chem.* 18 (1976) 347.
- [32] M. H. Francombe, *Acta Crystallogr.* 13 (1960) 131.
- [33] Detaillierte Darstellung dieser und verwandter Probleme: B.-O. Marinder, noch unveröffentlicht.