

Beziehungen zwischen Bindungslängen und Bindungsstärken in Oxidstrukturen*

Von

Rudolf Allmann

Fachbereich Geowissenschaften der Universität, Lahnberge, Marburg,
Bundesrepublik Deutschland

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. März 1975)

Relations between Bond Lengths and Bond Strengths in Oxide Structures

The bond valence v , which is a measure for bond strengths, was estimated by *Pauling, 1929*¹, as the ratio of charge to coordination number of the cation. For non-regular coordination polyhedra, the bond valence depends strongly on the bond length L . Good results are obtained for the following relations of v vs. L :

$$v = \left(\frac{L(1)}{L} \right)^N$$

with exponents N between 4.0 and 6.0 or

$$L(v) = L(1) - 2k \log v$$

with most $2k$ -values between 0.75 and 1.1 Å.

The bond valence sums are not very sensitive to the values of N or $2k$, resp., but very much to the $L(1)$ -values (length for unit bond valence). Therefore the $L(1)$ -values should be adapted to each structure. Some values of $L(1)$, N , $2k$ and L_{\max} are listed. The increase of mean bond lengths with increasing distortion of a coordination polyhedron can be estimated by

$$\bar{L} = L(\bar{v}) + 2k \log \bar{v}^n \sqrt{v_1 \cdot v_2 \dots v_n}.$$

Einleitung

Die Strukturen vieler Oxide sind im Prinzip seit den dreißiger Jahren bekannt; jedoch erst seit den sechziger Jahren sind die Struktur-

* Diese Arbeit entstand aus einem Vortrag, der am 14. Oktober 1974 an der Technischen Hochschule in Wien gehalten wurde.

bestimmungsmethoden soweit entwickelt worden, daß man routinemäßig die Kation—Sauerstoffabstände in solchen Strukturen auf 0,01 Å genau, z. T. noch genauer, bestimmen kann. Auf der Grundlage dieses genauen und inzwischen umfangreichen Datenmaterials soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, welche einfachen Modifikationen man an die bekannte elektrostatische Valenzregel von *Pauling*¹ anbringen kann, um die auftretenden Abweichungen von dieser Regel zu vermindern.

Hat ein Kation die Ladung $+ze$ und die Koordinationszahl ν , so definiert *Pauling* die Bindungsstärke oder elektrostatische Valenz v der Bindung, die von diesem Kation zu jedem der ν benachbarten Anionen ausgeht als

$$v = \frac{z}{\nu} \quad (1)$$

Die elektrostatische Valenzregel besagt dann:

$$p^* = \sum_K v \approx -z_A, \quad (2)$$

d. h. für die Anionen ergibt die Summe aller Bindungswalenzen zu den benachbarten Kationen ungefähr die formale Ladung des Anions. Dieser Regel liegt ein rein *topologisches* Konzept zugrunde, d. h. es kommt nur auf die Zahl der nächsten Nachbarn an, nicht aber auf die Abstände zu diesen Nachbarn. Daher ist es nicht verwunderlich, wenn sich bei niedrig-symmetrischen Strukturen z. T. beträchtliche Abweichungen von den idealen p -Werten ergeben; z. B. erhält man für die drei kristallographisch verschiedenen O-Atome im Diopsid, $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, die folgenden p -Werte: 1,92, 1,58 und 2,50 (statt $p = 2,0$ für alle drei Atome, vgl. Tab. 2).

Ionenradien und Koordinationszahlen

Den Begriff des Ionenradius benutzt *Pauling*^{1, 2} nur, um mittels der Radienverhältnisse Voraussagen über die Koordinationszahlen treffen zu können. Er verwendet dabei den Ionenradius von O^{2-} ($r = 1,40 \text{ \AA}$) als Fixpunkt. In einer neuerlichen Überprüfung der Ionenradien weisen *Shannon* und *Prewitt*³ aber 1969 darauf hin, daß dieser Fixpunkt etwas zu große Radien für die Anionen ergibt, und sie schlagen vor, alle Anionenradien um $0,14 \text{ \AA}$ zu erniedrigen und alle Kationenradien entsprechend um $0,14 \text{ \AA}$ zu erhöhen. Weiterhin wird in dem neuen Satz der Ionenradien auch die Koordinationszahl berücksichtigt, so daß sich die *Mittelwerte* von Bindungslängen in

* Bei *Pauling*¹ mit ζ bezeichnet.

den einzelnen Koordinationspolyedern, vor allem in Oxiden und Fluoriden, auf 0,01—0,02 Å genau voraussagen lassen. Die *individuellen* Bindungslängen können aber stark variieren, und das Konzept der Ionenradien versagt bei der Erklärung der beobachteten Abweichungen der Bindungslängen vom Mittelwert.

Zuweilen ist es schwierig, sich auf eine bestimmte Koordinationszahl festzulegen, besonders, wenn die Bindungslängen stark variieren. Bis zu welcher Grenze soll man Nachbarn als nächste Nachbarn zählen? Vielfach hilft hier die häufig zu beobachtende Tatsache, daß man für ein Kation beim Auftragen der Atomabstände auf einer linearen Skala eine Lücke erhält, die die nächsten Nachbarn von den übernächsten deutlich ab-

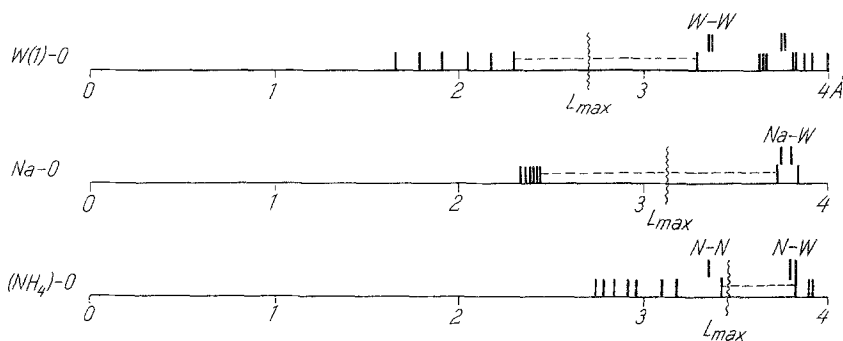


Abb. 1. Einige Bindungslängen in Å in $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Die gestrichelten Linien bezeichnen die Lücke zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn. Wegen der Bedeutung von L_{max} siehe Text und Tab. 1. Die Abstände von NH_4 beziehen sich auf das Atom N (1) der genannten Struktur

trennt. Diese Erscheinung ist meist gut erkennbar bei hochgeladenen Kationen; bei großen Kationen und niedriger Ladung findet man dagegen häufig einen kontinuierlichen Übergang ohne deutlich ausgeprägte Lücke (Abb. 1).

Frau *Donnay* und ich⁵ haben 1970 ein einfaches Verfahren angegeben, um die obere Grenze, bis zu der Nachbarn als direkt gebunden angesehen werden sollen, zu ermitteln: Trägt man den Radius eines Ions nach³ gegen die Bindungsstärke $v = \frac{z}{v}$ auf, so lassen sich die Punkte leicht gegen $v = 0$ extrapolieren. Dieser Wert wird als r_{max} bezeichnet und beträgt z. B. für das Sauerstoffion $r_{\text{max}}(\text{O}^{2-}) = 1,45$ Å. Für eine Bindung Metall—Sauerstoff ist dann die gesuchte obere Grenze $L_{\text{max}} = r_{\text{max}}(\text{M}) + r_{\text{max}}(\text{O})$. Tatsächlich liegen diese L_{max} -Werte

(s. Tab. 1) gut im Bereich der beobachteten Lücken (vgl. Abb. 1). In Zweifelsfällen kann man als Grenze auch die etwas größere Summe der *van der Waalsschen* Radien einsetzen (ebenfalls in Tab. 1). Noch

Tabelle 1. *Maximale Bindungslängen, L_{\max} (oberer Wert, nach ⁵, Werte für Mo, Ag und W geändert) und Summen der van der Waalsschen Radien (unterer Wert) für M—O-Bindungen in Å. Als van der Waalsscher Radius für die Metalle wurden der metallische Radius für die Koordinationszahl 12 nach Pauling [Die Natur der chemischen Bindung (1968), Verlag Chemie, Weinheim, S. 379] eingesetzt, $R(O) = 1,40 \text{ Å}$*

H							
1,47							
(2,6)							
Li	Be	B		C	N		
2,48	2,02	1,87		1,70	1,65		
2,95	2,52	2,38		(3,1)	(2,9)		
Na	Mg	Al		Si	P	S	
3,13	2,85	2,26		2,13	1,95	1,90	
3,30	3,00	2,83		2,78	2,68	2,67	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	
3,33	3,25	2,74	2,43	2,36	2,40	2,55	
3,75	3,37	3,02	2,87	2,74	2,68	2,67	
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
	2,50	2,50	2,40	2,29	2,28	2,20	
	2,68	2,74	2,80	2,84	2,88	2,80	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		
3,43	3,27	3,05	2,65	2,56	2,60		
3,88	3,55	3,18	3,00	2,86	2,79		
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	
	2,85	2,80	2,77	2,70	2,65	2,35	
	2,84	2,91	2,98	3,02	3,06	3,00	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W		
3,63	3,43	3,05	2,65	2,60	2,60		
4,07	3,62	3,27	2,98	2,86	2,79		
		Hg	Tl	Pb	Bi		
		2,95	2,81	2,78	2,83		
		2,91	3,00	3,10	3,18		
Fe	Co	Ni	Ce	Th	U	(NH ₄)	
2,45	2,45	2,40	2,97	2,75	2,75	3,45	
2,66	2,65	2,64	3,22	3,19	2,92	—	

größere Abstände entsprechen dann Bindungsenergien, die noch schwächer als die schon schwachen *van der Waalsschen* Kräfte sind und sollten auf keinen Fall mehr als ionische oder kovalente Bindungen gedeutet werden.

Baur's Methode zur Vorhersage individueller Bindungslängen

Da sich bei der Anwendung der oben genannten elektrostatischen Valenzregel zum Teil erhebliche Abweichungen von den erwarteten p -Werten ergeben, müssen die tatsächlichen Bindungslängen mit in die Betrachtungen einbezogen werden. Man findet, daß die großen p -Werte (Valenzsummen nach *Pauling*) den großen Bindungslängen entsprechen und umgekehrt. Es bieten sich nun zwei etwas unterschiedliche Wege an, die Bindungslängen mit einzubeziehen. Der erste Weg wurde von *Baur*⁶ vorgeschlagen. *Baur* trägt die individuellen

 Tabelle 2. Berechnung von Bindungslängen (in Å) nach *Baur*⁶

	Diopsid, CaMg[Si ₂ O ₆]			p (v. u.)	
	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Ca	Si		
O (1)	2,115, 2,065 2,080, 2,080	2,360 2,474	1,602 1,615	1,92	$L(\text{Mg—O}) = 1,85 + 0,12 p$
O (2)	2,050 2,040	2,353 2,361	1,585 1,584	1,58	$L(\text{Ca—O}) = 1,84 + 0,33 p$
O (3)	—	2,561, 2,717 2,665, 2,665	1,664, 1,687 1,668, 1,668	2,50	$L(\text{Si—O}) = 1,440 + 0,091 p$
\bar{L}	2,077	2,498	1,635		Oberer Wert: beobachtet ⁷ Unterer Wert: berechnet

Bindungslängen L gegen die *Pauling'schen* Valenzsummen p auf und findet eine hinreichend gute, lineare Korrelation zwischen den beiden Größen:

$$L = a + b \cdot p. \quad (3)$$

Die allgemeine Brauchbarkeit dieser Funktionen ist allerdings etwas eingeschränkt, da sowohl für verschiedene Ladungen eines Kations als auch für verschiedene Koordinationszahlen verschiedene Funktionen gelten. Die Anwendung der *Baur'schen* Funktionen sei am Diopsid erläutert (Tab. 2).

Ganz allgemein sind die Ergebnisse zufriedenstellend für kleine, mehr regelmäßige Koordinationspolyeder (z. B. Si in Tab. 2). Für unregelmäßige Umgebungen ergeben sich aber oft beträchtliche Fehler, die z. T. darin begründet sind, daß die von *Baur* angenommene lineare Funktion zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke eine zu grobe Näherung ist. Außerdem erhält man grundsätzlich gleiche Abstände, wenn ein Anion an mehrere, kristallographisch gleichwertige Kationen gebunden ist.

Nichtlineare Beziehungen zwischen Bindungslängen und Bindungsstärken

Die Beziehungen zwischen Bindungslängen und Bindungsstärken sind nun sicherlich nicht linear, da viele Beobachtungen zeigen, daß die Verstärkung einer Bindung einen geringeren Effekt, d. h. Verkürzung, bewirkt als eine gleichgroße Schwächung. Das sei am Beispiel der Phosphorwolframsäure erläutert, für die kürzlich⁸ genaue Daten ermittelt wurden. Jedes W ist von 6 O umgeben:

$1 \times 2,44$, $4 \times 1,91$ und $1 \times 1,70$ Å. Der Wert von $1,91$ Å entspricht der Bindungervalenz* 1, der um $0,53$ Å längere Abstand der Bindungervalenz $\frac{1}{4}$ (dieses O ist an 3 W und ein P gebunden und P—O hat die Bindungervalenz $\frac{5}{4}$), der kurze Abstand muß dann einer Bindungervalenz von $1\frac{3}{4}$ entsprechen, die Längendifferenz zu $1,91$ Å beträgt aber nur $0,21$ Å.

In der Literatur wurden nun tatsächlich schon nichtlineare Beziehungen verwendet. 1963 postulierte *Zachariasen*⁹ für die B—O-Bindungen eine empirische Beziehung, die zwar für die langen Bindungen linear ist, aber nicht für die starken Bindungen. Die teilweise Verwendung einer linearen Kurve hat die spezielle Eigenschaft, daß die Bindungervalenz für eine endliche Länge, L_{\max} , den Wert 0 erreicht. Die Bedeutung eines solchen Wertes für die Festlegung der Koordinationszahl wurde schon erwähnt.

1970 erweiterten *Donnay* und *Allmann*⁵ diese Methode auf eine große Anzahl von Kationen unter Benutzung der L_{\max} -Werte aus Tab. 1. Für den nicht-linearen Teil wurde

$$v = v_i \cdot \left(\frac{\bar{L}}{L} \right)^N \quad (4)$$

gesetzt [\bar{L} = Mittelwert der Bindungslängen eines Koordinationspolyeders, v_i = ideale Bindungervalenz nach (1)] mit

$$N = \bar{L} / (L_{\max} - \bar{L}). \quad (5)$$

Kurven dieser Art sind besonders geeignet für die Unterscheidung von O, OH und H₂O in Oxidstrukturen, für die alle Atomlagen bis auf die Wasserstofflagen bekannt sind, wie das oft bei Röntgenstrukturbestimmungen der Fall ist. Unter Verwendung des Modells von *Lippincott* und *Schroeder*¹⁰ für gestreckte O—H...O Wasserstoffbrücken lassen sich sogar die wahrscheinlichen Lagen von Wasserstoffbrücken voraussagen (ähnlich wie in Tab. 6).

* Die Bindungervalenz v ist wie bei *Pauling*¹ eine formale Größe und wird in Valenzeinheiten v. u. (valence units) angegeben.

Bei der Anwendung dieser Prozedur auf Parawolframate¹¹ mit dem Komplexion $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{44}]^{10-}$ stellte sich heraus, daß der nach (5) berechnete Exponent $N(\text{W}-\text{O}) = 2,65$ zu klein war und daß ein Wert von $N = 5,0$, der an einige bekannte $\text{W}-\text{O}$ -Bindungslängen angepaßt wurde, bessere Ergebnisse ergab. Außerdem wurde auf den linearen Teil der Beziehungen zwischen Bindungslänge und -valenz verzichtet. Die ausschließliche Verwendung der nichtlinearen Funk-

Tabelle 3. *Universelle Parameter für isoelektronische Kationen zur Berechnung der Bindungswalenz von M—O-Bindungen mit der Formel*

$$v = \left(\frac{L(1)}{L} \right)^N \quad (4a)$$

nach Brown und Shannon¹²

Kation	Elektronen- zahl	$L(1)$, Å	N
H^+	0	0,86	2,17
Li^+ , Be^{2+} , B^{3+}	2	1,378	4,065
Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+}	10	1,622	4,290
K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+}	18	1,799	4,483
Mn^{2+} , Fe^{3+}	23	1,760	5,117
Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , As^{5+}	28	1,746	6,050

Anmerkung: *Yu. A. Pyatenko*, Soviet Phys. Cryst. **17**, 677 (1973), gibt einen Satz von N -Werten an, den er aus den Elektronegativitäten abschätzt. Diese Werte liegen zwischen $N = 2,5$ (für Na, K) und 7,0 (für B, C, P, As, Hg), sind aber schlechter geeignet als die oben angegebenen.

tion (4) ergibt bedeutend bessere Ergebnisse. Nur besteht jetzt die Notwendigkeit, die Exponenten N und die Bezugslängen $L(v_i)$ neu zu bestimmen.

Dieses Problem wurde 1973 von *Brown* und *Shannon*¹² bearbeitet, die — fußend auf den Daten von über 400 Strukturen — die Exponenten N nach der Methode der kleinsten Quadrate anpaßten und dafür Werte zwischen 4,0 und 6,0 erhielten. Formel (4) läßt sich auch in der Form

$$v = \left(\frac{L(1)}{L} \right)^N \quad (4a)$$

schreiben, und das überraschendste Ergebnis der Rechnungen von *Brown* und *Shannon* ist, daß sich in dieser Form für isoelektronische Kationen praktisch die gleichen Funktionen ergeben (Tab. 3).

Diese gemeinsamen Kurven gestatten es z. B. zu berechnen, wieviel Al^{3+} und Si^{4+} sich statistisch auf ein und denselben Gitterplatz verteilen. Bei den Alumosilikaten kann eine solche Berechnung von großem Nutzen sein. Wichtig ist, daß die Ergebnisse sich kaum ändern, wenn man den Exponenten N um $\pm 0,5$ verändert. Dagegen haben kleine Änderungen von $L(1)$, z. B. um $0,003 \text{ \AA}$, einen großen Effekt. Da aber systematische Fehler in der Längenbestimmung z. T. noch größer als $0,003 \text{ \AA}$ sind, sollte der Wert von $L(1)$, entgegen den Intentionen von *Brown* und *Shannon*¹², an das jeweilige System so ange-

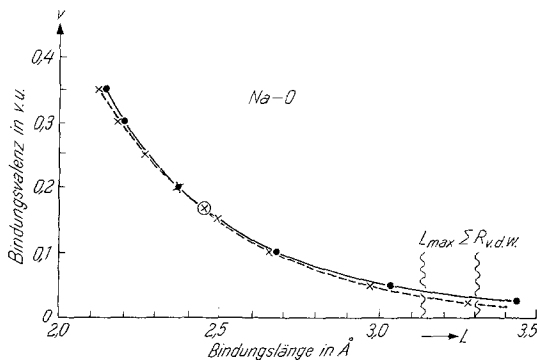


Abb. 2. Beziehungen zwischen Bindungslänge und Bindungsvalenz für Na—O nach *Brown* und *Shannon*, 1973¹ [—•—, $v = 0,167 \cdot (2,449/L)^{6,6}$] und nach *Allmann* und *Donnay*, 1974¹⁵ [—x—, $L(v) = 1,661 - 1,01 \log v$]. An der mit (⊙) gekennzeichneten Stelle ($v = 1/6$, $L = 2,449$) fallen beide Kurven zusammen und haben die gleiche Steigung

paßt werden, daß sich für die Kationen mit bekannter Ladung die idealen Valenzsummen ergeben. Der Nachteil dieser Kurven ist, daß nie eine Bindungsvalenz von 0 erreicht wird und daß man nicht weiß, wo man mit der Summation aufhören soll (siehe Abb. 2). D. h., hier tritt wieder das Problem der Koordinationszahl auf.

Pauling stellte 1947¹³ bei einem Vergleich von CC-Bindungslängen fest, daß die Verkürzungen der C—C-Doppel- und -Dreifachbindungen gegenüber der Einfachbindung sich durch die Formel

$$d_n = d_1 - 2k \cdot \log n \quad (6)$$

beschreiben lassen. n ist der Wert der Bindungsordnung (bond number) und für $2k$ gab *Pauling* empirisch den Wert $0,60 \text{ \AA}$ an. Aus dieser logarithmischen Kurve für die Bindungslänge folgt z. B., daß die Verkürzung einer Bindungslänge um $0,18 \text{ \AA}$ einer Verdopplung der Bindungsordnung entspricht und umgekehrt. Für Oxidstrukturen ist

dieser Wert etwas zu klein: Als *Faustregel* kann man eine Verkürzung bzw. Verlängerung einer Bindungslänge um ungefähr 0,25 Å einer Verdoppelung bzw. Halbierung der Bindungswalenz gleichsetzen.

Dieselbe Funktion (6) verwendet *Pauling* auch für metallische Bindungen. 1973 zeigten *Donnay* und *Donnay*¹⁴ am Beispiel einiger Borat-Strukturen, daß man diese Kurve ebenso für mehr ionische Bindungen anwenden kann. In unserer Schreibweise lautet die *Pauling*-sche Formel:

$$L(v) = L(1) - 2k \cdot \log v. \quad (6a)$$

Tabelle 4. Konstanten $L(1)$ (1. Wert, in Å) und $2k$ (2. Wert, in Å) für verschiedene M—O-Bindungen bei Anwendung der Formel $L(v) = L(1) - 2k \cdot \log v$ (6a) (nach *Allmann und Donnay, 1974*¹⁵)

Atom	$L(1)$	$2k$	Atom	$L(1)$	$2k$	Atom	$L(1)$	$2k$
Li	1,292	1,10	P	1,62	0,82	Fe	1,74	0,88
Be	1,374	0,88	S	1,614	0,84	Co	1,655	0,97
B	1,366	0,85	K	1,84	1,10	Cu	1,65	0,91
C	1,40	0,60	Ca	1,896	0,95	Zn	1,675	0,90
N	1,41	0,90	Sc	1,877	0,81	Ga	1,73	0,88
Na	1,661	1,01	Ti	1,78	1,00	Ge	1,75	0,75
Mg	1,636	0,97	V	1,81	0,78	As	1,77	0,94
Al	1,644	0,88	Cr	1,79	0,78	Mo	1,90	0,76
Si	1,63	0,83	Mn	1,75	0,91	W	1,91	0,82

Die Werte von $L(1)$ und $2k$ müssen allerdings empirisch angepaßt werden (Tab. 4) und es zeigt sich, daß der *Paulingsche* Wert von $2k = 0,60$ Å etwas zu klein ist und je nach dem Kation auf 0,75 bis 1,1 Å angehoben werden muß. Man erhält dann praktisch die gleichen Ergebnisse wie für die Potenzfunktion $v = [L(1)/L]^N$, wenn man folgende Beziehung zwischen N und $2k$ verwendet

$$2k = \bar{L} \cdot \ln 10/N. \quad (7)$$

In der Umgebung von \bar{L} stimmen dann beide Kurven überein, für größere Längen fällt die *Paulingsche* Kurve schneller ab (Abb. 2). Das hat den Vorteil, daß man schneller zu vernachlässigbaren Bindungswalenzen kommt als mit der reziproken Potenzfunktion. Außerdem hat die *Paulingsche* Kurve den Vorteil, daß sie auf alle Bindungsarten anwendbar ist: kovalent, ionisch und metallisch. Die Bindungswalenz ist dann mehr oder minder ein Maß für die Anzahl der gemeinsamen Elektronenpaare, die an einer Bindung beteiligt sind. Die Er-

gebnisse hängen nicht sehr von der Wahl von $2k$ ab, um so mehr aber von dem Wert $L(1)$, der deshalb soweit wie möglich den einzelnen Problemen angepaßt werden sollte.

Drei Beispiele für die Anwendung der logarithmischen Formel (6) bzw. (6a)

Für die folgenden Beispiele werden die $2k$ -Werte für Formel (6) direkt aus Tab. 4 übernommen. Die $L(1)$ -Werte der Tab. 4 sind nur erste Näherungswerte. Unter der Voraussetzung, daß die Ladung eines Kations bekannt ist, läßt sich dieser $L(1)$ -Wert nach der Formel (8) korrigieren, um die ideale Valenzsumme, $\Sigma v_{\text{ideal}} = z$, für dieses Kation zu erhalten:

$$L(1)_{\text{corr}} = L(1) + 2k \log (\Sigma v_{\text{ideal}} / \Sigma v_{\text{real}}). \quad (8)$$

In den Beispielen sind immer die korrigierten $L(1)$ -Werte angegeben.

Das Vorhaben, die Bindungsstärke ausschließlich aus den *Bindungslängen* ableiten zu wollen, ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Bindungsenergie ausschließlich von den Bindungslängen bestimmt wird. Einflüsse der *Bindungswinkel* werden hier also vernachlässigt; ebenso etwaige unterschiedliche π -*Bindungsanteile* bei gleicher Bindungslänge. Es unterscheiden sich aber sicherlich etwas die $d_{\pi-p\pi}$ -Bindungsanteile der Si—O-Bindungen, je nachdem es sich um endständige oder Brücken-Sauerstoffatome handelt. Bei Brückensauerstoffatomen hängt der π -Bindungsanteil außerdem vom Winkel Si—O—Si ab¹⁶. Das vorgelegte Modell nimmt dagegen einfach an, daß bei gleicher Bindungslänge auch der π -Bindungsanteil gleich ist. Wie sich das auswirkt, sei am Beispiel eines eisenreichen Orthopyroxens gezeigt, der zwei kristallographisch unabhängige SiO₃-Ketten enthält (Tab. 5). Die Winkel der beiden Brückensauerstoffatome unterscheiden sich um 26°. Dem größeren Winkel entspricht der größere π -Anteil, d. h. die kürzere Si—O-Bindung. Bei Vernachlässigung dieser Tatsache muß also für den größeren Winkel eine größere Valenzsumme resultieren.

Nach *Philips* et al.¹⁸ geht der Si—O-Bindungswinkel mit $0,028/\cos(T-O-T)$ in die Berechnung der Bindungslänge ein. Benutzt man diese Formel, so sollte für die beiden Brückensauerstoffatome in Tab. 7 die Differenz der Si—O-Bindungen 0,012 Å betragen, was einem Unterschied der Valenzsummen von 0,06 v. u. ($2 \times 0,03$) entspricht. Gefunden wurden eine Differenz von 0,08 v. u. Im ganzen ist also der Einfluß der Bindungswinkel sehr viel kleiner als jener der Bindungslängen.

Ergeben sich für die Valenzsummen größere Differenzen als 10%, so muß man nach den Ursachen suchen. Die wichtigste dieser Ursachen ist die Existenz von *Wasserstoffbrücken*. Am Beispiel des $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Tab. 6) sei gezeigt, wie man in diesem Falle vorgeht. Angenommen ist, daß man die Struktur mit Röntgenstrahlen bestimmt

Tabelle 5. *Bindungswalenzsummen für einen eisenreichen Orthopyroxen*, $(\text{Fe}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}) (\text{Fe}_{0,96}\text{Ca}_{0,04}) [\text{Si}_2\text{O}_6]$. Oberer Wert: Bindungslängen in Å nach ¹⁷. Unterer Wert: Bindungswalenzen, berechnet nach Formel (6 a)

	M 1	M 2	SiA	SiB	$\Sigma_C v$	Si—O—Si
O 1A	2,076, 2,178 0,38 0,29	2,161 0,34	1,614 1,03			2,04 v. u.
O 2A	2,086 0,37	2,035 0,47	1,595 1,09			1,93
O 3A		2,444 0,16	1,638, 1,651 0,96 0,93			2,05 157°
O 1B	2,186, 2,106 0,29 0,35	2,130 0,37		1,622 1,04		2,05
O 2B	2,106 0,35	1,997 0,52		1,602 1,10		1,97
O 3B		2,576 0,12		1,660, 1,672 0,94 0,91		1,97 131°
\bar{L}	2,123 Å	2,244	1,625	1,639		
$\Sigma_A v$	2,03 v. u.	1,98	4,01	3,99		12,01
$L(1)$	1,700	1,750	1,625	1,637		
$2k$	0,90	0,88	0,83			

hat und daß man die Lage der Wasserstoffatome selbst nicht kennt. Dann bestimmt man zunächst die Valenzsumme wie üblich. Außerdem braucht man eine Liste von O—O-Kontakten, die Wasserstoffbrücken entsprechen können. Auszuschließen sind dabei Kanten von Koordinationspolyedern, da für diese ein zu kurzer Kontakt zwischen Zentral- und Proton resultieren würde. Außerdem sollten die H-Brücken möglichst gut zu dem Modell tetraedrisch angeordneter sp^3 -Orbitale am Sauerstoffatom passen.

Für die möglichen Wasserstoffbrücken kann man nach einem Modell von *Lippincott* und *Schroeder*¹⁰ die Bindungsstärke der Haupt- und Nebenbindung berechnen (Tab. 7). Für das Donator-atom ist

Tabelle 6. *Bindungswalenzsummen für NaH₂PO₄ · 2 H₂O*. Oberer Wert: Bindungslänge nach ¹⁹. Unterer Wert: Bindungswalenz berechnet nach Formel (6 a). In Σ_{corr} sind die Wasserstoffbrücken berücksichtigt. Die angegebenen Bindungswalenzen der Wasserstoffbrücken wurden nach ¹⁰ (siehe Tab. 7) abgeschätzt

	Na	P	$\Sigma_C v$	H-Brücken	Σ_{corr}
O 1	2,330 Å 0,21 v. u.	1,496 1,42	1,63	+ 0,27	1,90 v. u.
O 2		1,522 1,32	1,32	+ 0,29 + 0,17 + 0,16	1,94
O 3H	2,459 0,16	1,568 1,16	1,32	— 0,27	1,05
O 4H	2,520 0,13	1,587 1,10	1,23	— 0,29 + 0,08	1,02
O 5H ₂	2,442 0,16		0,16	— 0,17 — 0,08 + 0,12	0,03
O 6H ₂	2,373, 2,442 0,19 0,16		0,35	— 0,16 — 0,12	0,07
$\Sigma_A v$	1,01	5,00	6,01	O 1 ... O 3 2,586 Å O 2 ... O 4 2,527 Å O 2 ... O 5 2,792 Å	0,27 v. u. 0,29 0,17
2 k	1,01	0,82		O 2 ... O 6 2,815 Å O 4 ... O 5 3,096 Å	0,16 0,08
L (1)	1,640	1,620		O 5 ... O 6 2,931 Å	0,12

Tabelle 7. *Bindungswalenz der Nebenbindung H ... O einer Wasserstoffbrücke O—H ... O in Abhängigkeit vom O ... O-Abstand nach Lippincott und Schroeder¹⁰ (aus ⁵) bzw. nach Zachariasen⁹*

Abstand O ... O in Å	Bindungswalenz der H ... O-Bindung	
	Lippincott u. Schroeder	Zachariasen
3,2	0,06 v. u.	(0,08) v. u.
3,1	0,08	0,10
3,0	0,10	0,13
2,9	0,13	0,17
2,8	0,165	0,205
2,7	0,21	0,255
2,6	0,255	0,31
2,5	0,31	0,39

die Bindungsstärke der Nebenbindung von der Valenzsumme zu subtrahieren, für das Acceptor-atom zu addieren. Für O 3 liefert nur die Subtraktion von 0,26 einen vernünftigen Wert usw. Insgesamt ist es bei der vorgegebenen Struktur möglich, alle 6 Protonen der Formel-

Tabelle 8. *Bindungswalenzsummen für Ivcait*, $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Fe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OOH}$. Oberer Wert: Bindungslängen nach ²⁰. Unterer Wert: Bindungswalenz berechnet nach Formel (6 a)

	$\frac{1}{2}$ Ca	Fe 1	$\frac{1}{2}$ Fe 2	$\frac{1}{2}$ Si 1	$\frac{1}{2}$ Si 2	Σv	OH ... O 6
$\frac{1}{2}$ O 1		2,068, 2,175 0,43 0,33	2,125 0,38				1,90 v. u.
O 2	2,404 0,29	2,501 0,45	2,250 0,27	1,633 0,99			2,00
$\frac{1}{2}$ O 3	2,432 0,28	2,096 0,40			1,660 0,95		2,03
O 4	2,468 0,25	2,121 0,38	2,292 0,25		1,622 1,06		1,94
$\frac{1}{2}$ O 5	2,444 0,27			1,648 0,95	1,674 0,92		2,14
$\frac{1}{2}$ O 6			1,964 0,57	1,599 1,08			1,65 1,88
$\frac{1}{2}$ OH	2,313 0,36	2,008 0,51					1,38 1,15
<i>KZ</i>	7	6	6	4	4		
\bar{L}	2,414	2,068	2,195	1,628	1,644		1. Wert: Bindungslänge in Å
<i>L</i> (1)	1,896	1,725		1,628	1,642		2. Wert: Bindungswalenz in v. u.
$2k$	0,95	0,88		0,83			
Σv	1,99	2,50	1,99	4,01	3,99		

$$\text{OH} \dots \text{O 6} = 2,655 \text{ \AA} \triangleq 0,23 \text{ v. u. (Lippincott u. Schroeder}^{10}, 1955) \\ 0,28 \text{ v. u. (Zachariasen, 1963)}^9$$

einheit eindeutig den sechs möglichen Wasserstoffbrücken zuzuordnen. Durch Neutronenbeugung¹⁹ wurde die so postulierte Lage der Wasserstoffatome bestätigt. Liegen nicht zu viele Wasserstoffatome vor, arbeitet dieses Verfahren recht gut, in wasserreichen Hydratstrukturen gibt jedoch es oft zuviele Möglichkeiten, um das Netzwerk der Wasserstoffbrücken eindeutig festlegen zu können.

Am Beispiel des Ilvaits, $\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OOH}$ (Tab. 8), ergibt sich eindeutig, daß die Fe 1-Lage je zur Hälfte von Fe^{2+} und Fe^{3+} besetzt ist, während die Fe 2-Lage auf der Spiegelebene nur von Fe^{2+} besetzt wird [in diesem Fall muß natürlich der gleiche $L(1)_{\text{corr}}$ -Wert für die beiden Fe-Lagen benutzt werden].

Zum Schluß sei noch auf eine weitere Folgerung eingegangen, die direkt aus dem angegebenen nicht-linearen Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke folgt: Es ist eine immer wieder beobachtete Tatsache, daß mit zunehmender Deformation eines Koordinationspolyeders die mittlere Bindungslänge zunimmt und daß sich umgekehrt die regelmäßigesten Strukturen durch sehr kurze Bindungslängen auszeichnen. Für das Modell der logarithmischen Funktion (6) kann dieser Effekt explizit ausgerechnet werden. Es ergibt sich

$$\bar{L} = L(\bar{v}) + 2k \log \bar{v} / \sqrt[n]{v_1 \cdot v_2 \cdots v_n}. \quad (9)$$

Da das Verhältnis von arithmetischem und geometrischem Mittel stets ≥ 1 ist, ergibt eine stärkere Streuung der Bindungslängen und damit auch der Valenzstärken stets eine Vergrößerung der mittleren Bindungslänge.

Zusammenfassung

Die Bindungsenergie eines Kristalls wird im wesentlichen durch die Bindungsenergie zwischen direkten Nachbarn bestimmt. Ein Maß für diese Bindungsstärke ist die Bindungsvalenz v , die sich mit der Bindungslänge L ändert. Die Beziehung zwischen Bindungslänge und Bindungsvalenz ist nicht linear. In guter Näherung kann sie durch die Formeln

$$v = \left(\frac{L(1)}{L} \right)^N \quad (4)$$

oder

$$L(v) = L(1) - 2k \cdot \log v \quad (6a)$$

wiedergegeben werden. Von *Brown* und *Shannon*¹² wurde für verschiedene M -O-Bindungen ein Satz von Werten für $L(1)$ und N berechnet (Tab. 3). Hier wird ein entsprechender Satz von $L(1)$ und $2k$ -Werten angegeben (Tab. 4). Die Genauigkeit der Valenzsummen hängt sehr von den gewählten $L(1)$ -Werten ab. Solange die Ladung des Zentralkations bekannt ist, sollten deshalb die $L(1)$ -Werte an die jeweiligen Strukturen angepaßt werden. Die Valenzsummen für die Sauerstoffatome liegen dann bei $2,0 \pm \pm 0,2$. Die Anwendung dieser Formeln gestattet, sowohl Strukturbestimmungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, als auch die Lage von Wasserstoffbrücken, die Ladung von Zentralatomen und bei Mischkristallen u. U. auch die Verteilung der Kationen auf die verschiedenen Gitterplätze zu bestimmen.

Vernachlässigt werden die Einflüsse der übernächsten Nachbarn, der Bindungswinkel und einer unterschiedlichen Hybridisierung der Bindungorbitale.

Literatur

- ¹ *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1010 (1929).
- ² *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 765 (1927).
- ³ *R. D. Shannon* und *C. T. Prewitt*, Acta Cryst. **B 25**, 925 (1969).
- ⁴ *H. d'Amour* und *R. Allmann*, Z. Kristallogr. **138**, 5 (1973).
- ⁵ *G. Donnay* und *R. Allmann*, Amer. Mineralog. **55**, 1003 (1970); Ergänzung, Acta Cryst. **A 28**, 108 (1972).
- ⁶ *W. H. Baur*, Transact. Amer. Cryst. Assoc. **6**, 129 (1970).
- ⁷ *M. Cameron*, *Sh. Sueno*, *C. T. Prewitt* und *J. J. Papike*, Amer. Mineralog. **58**, 594 (1973).
- ⁸ *M.-R. Noe-Spirlet*, *G. H. Brown*, *H. A. Levy* und *W. R. Busing*, Abstracts, Amer. Cryst. Assoc., Summer Meet. 1974, S. 267 (1974).
- ⁹ *W. H. Zachariasen*, Acta Cryst. **16**, 385 (1963).
- ¹⁰ *E. R. Lippincott* und *R. Schroeder*, J. Chem. Phys. **23**, 1099 (1955).
- ¹¹ *R. Allmann*, Acta Cryst. **B 27**, 1393 (1971).
- ¹² *I. D. Brown* und *R. D. Shannon*, Acta Cryst. **A 29**, 266 (1973).
- ¹³ *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 542 (1947).
- ¹⁴ *G. Donnay* und *J. D. H. Donnay*, Acta Cryst. **B 29**, 1417 (1973).
- ¹⁵ *R. Allmann* und *G. Donnay*, Abstracts, S. 89, Internat. Mineralog. Assoc., 9th Gen. Meeting, West-Berlin und Regensburg. 1974.
- ¹⁶ *G. V. Gibbs*, *M. M. Hamil*, *L. S. Bartell* und *H. Yow*, Amer. Mineralog. **57**, 1578 (1972).
- ¹⁷ *Ch. W. Burnham*, *Y. Ohashi*, *St. S. Hafner* und *D. Virgo*, Amer. Mineralog. **56**, 850 (1971).
- ¹⁸ *M. W. Philips*, *P. H. Ribbe* und *G. V. Gibbs*, Amer. Mineralog. **58**, 495 (1973).
- ¹⁹ *H. Bartl*, *M. Catti* und *G. Ferraris*, Collected Abstr. S. 386, 2nd Eur. Cryst. Meeting, Keszthely (1974).
- ²⁰ *A. Beran* und *H. Bittner*, Neu. Jb. Min. Monatsh. **1972**, 551 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. R. Allmann
Fachbereich Geowissenschaften
der Universität, Lahnberge
D-3550 Marburg
Bundesrepublik Deutschland