

5.5 Weitere Strukturtypen binärer und ternärer ionogener Verbindungen

Neben den in den Kapitel 5.1 bis 5.4 behandelten Strukturtypen gibt es noch eine Reihe seltenerer Strukturtypen unter den binären und ternären ionogenen Verbindungen. Näher behandelt werden hier der TII-Typ, der YOF-Typ, der CeSI-Typ, der SmSI-Typ und der Fe₂P-Typ. Die Strukturdaten der untersuchten Verbindungen befinden sich in Anhang 9.9.

Die Verbindungen des TII-Strukturtyps kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe Cmc₂m (Nr. 63). Alle Atome besetzen die Punktlage (4c) 0, y, 1/4. Als Koordinationspolyeder um die Kationen ergeben sich einfach überkappte trigonale Prismen (6+1 Koordination). Die einzelnen Prismen sind über die nicht überkappten Vierecksflächen zu Ketten verbunden, die untereinander über Dreiecksflächen zu Ebenen in der Struktur verbunden sind (Abb. 5.20). Neben vielen intermetallischen Verbindungen kristallisieren auch einige Halogenide, Alkali-hydroxide und eine große Zahl von binären Zintl-Phasen in diesem Strukturtyp. Es ergeben sich in diesem Fall drei verschiedene Flächentopologien, nämlich der TII-Typ, der InCl-Typ und der CaSi-Typ. Diese Flächentypen sind in Abb. 5.21 wiedergegeben. Man blickt hier jeweils in Richtung der Verknüpfung der Prismen über die Vierecksflächen.

Im TII-Typ (I) erkennt man einen zusammenhängenden negativen Potentialraum längs der oben genannten Ketten, in dem sich einzelne positiv geladene Ebenen befinden, die aber noch von negativen Kanälen durchzogen werden.

Im InCl-Typ (II) werden die positiven Ebenen nicht mehr von negativ geladenen Kanälen durchzogen und man erhält eine Abfolge von positiv und negativ geladenen Ebenen.

Im CaSi-Typ (III) ergibt sich ein völlig anderes Bild. Hier liegt ein zusammenhängender positiver Potentialraum vor, in dem sich negative Potentialschläuche in c-Richtung befinden, in denen sich die Zintl-Anionen befinden.

Im α -NaOH, dessen Struktur als Auffüllungsvariante des TII-Typs angesehen werden kann (H-Atome ebenfalls auf der Punktlage 4c), erhält man eine dem InCl-Typ sehr ähnliche Flächentopologie. Die Protonen führen hier zu einer Aufweitung der positiven Ebenen. Man hat aber weiterhin wie im InCl eine Abfolge von positiv und negativ geladenen Ebenen. In Tabelle 5.17 sind alle untersuchten Verbindungen und die jeweiligen Flächentypen abgebildet.

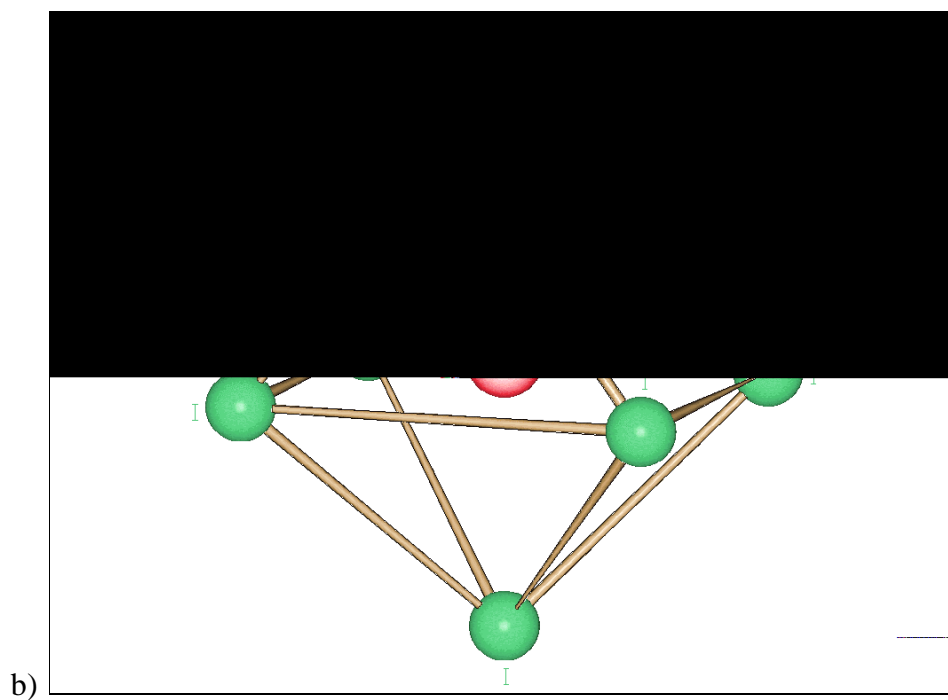
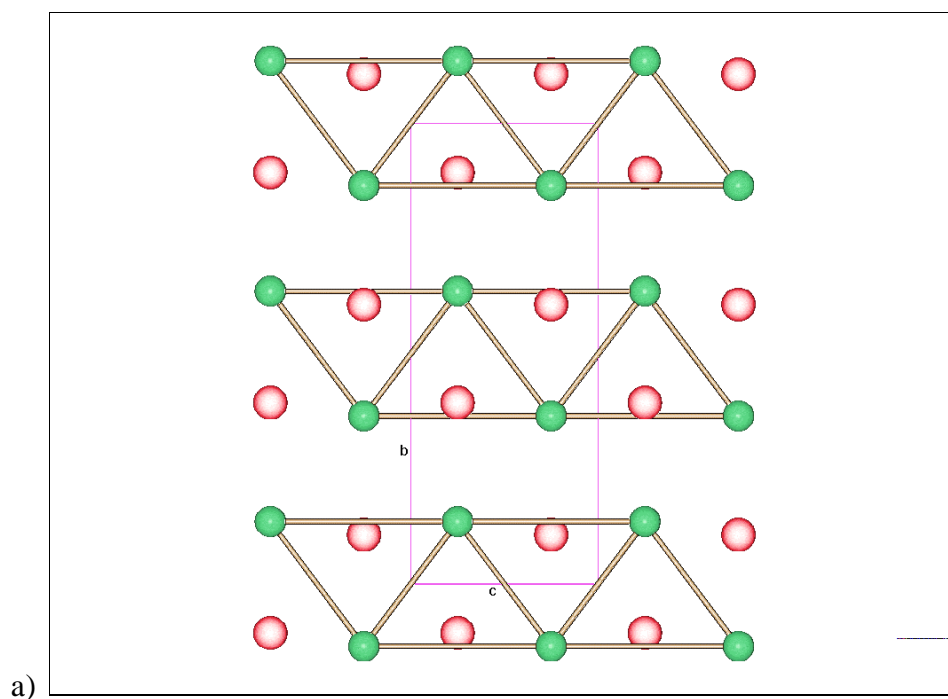


Abb. 5.20 : Der TII-Strukturtyp

a) Projektion auf die (100)-Ebene

b) Koordinationspolyeder um das Kation

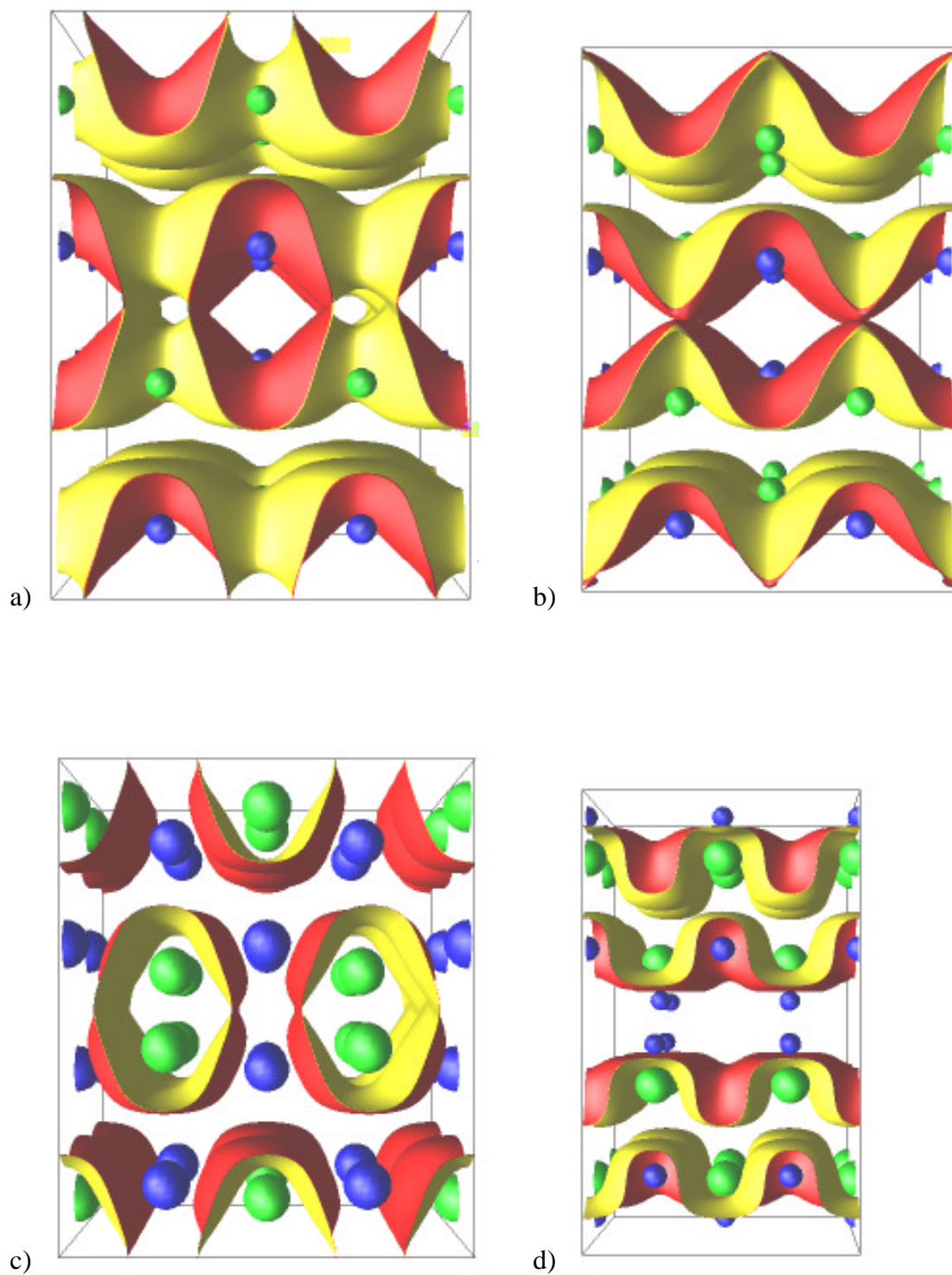
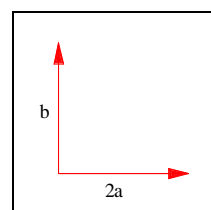


Abb. 5.21 : POPS-Topologie beim TII-Strukturtyp
 (jeweils $2 \times 1 \times 2$ Elementarzellen)
 a) TII, b) InCl, c) CaSi, d) α -NaOH



Typ	Vertreter
TII (I)	TII, InBr, InI
InCl (II)	InCl
CaSi (III)	CaSi, CaGe, CaSn, SrSi, SrGe, SrSn, SrPb, BaSi, BaGe, BaSn, BaPb, EuSi, EuGe, EuSn, YbSi

Tab. 5.17 : POPS-Topologie der Vertreter des TII-Strukturtyps

Man erkennt, daß alle Zintl-Phasen den Typ III bilden und die beiden anderen Flächentypen nur bei den Thallium- und Indiumhalogeniden mit ns^2 -Kationen vorkommen. Bei diesem Strukturtyp erreicht man also mit Hilfe von Potentialflächen eine vollständige Aufteilung in verschiedene Strukturzweige.

Untersucht man die reduzierten partiellen Madelung-Faktoren (PMF^*) für alle diese Verbindungen, so erhält man folgendes Strukturfelddiagramm (Abb. 5.22) :

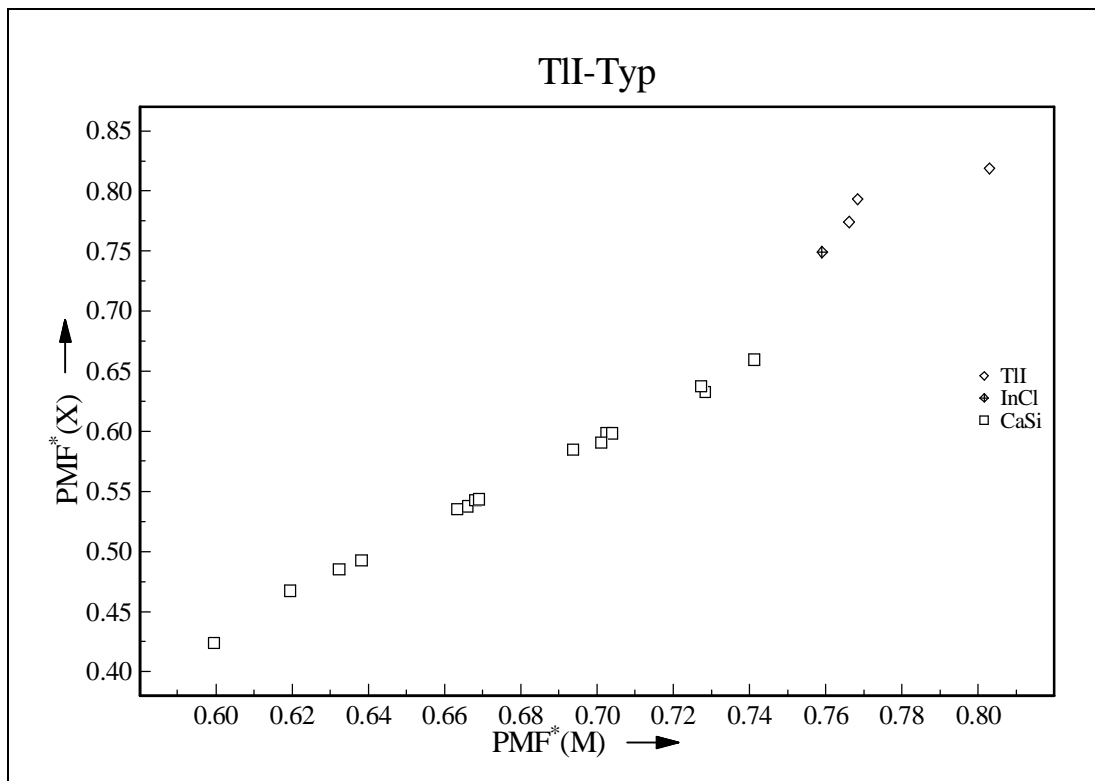


Abb. 5.12 : reduzierte partielle Madelung-Faktoren (PMF^*) beim TII-Typ

Man erkennt, daß bei dieser Auftragung alle Zintl-Phasen auf einer Geraden liegen, d.h. die metrischen Verhältnisse sind hier konstant bezüglich der Ortsparameter. Außerdem ist bei diesen Verbindungen der PMF^* -Wert des Kations deutlich größer als der PMF^* -Wert des Anions (vgl. Anhang 9.10). In diesem Strukturtyp sind die PMF^* -Werte direkt vergleichbar, da alle Ionen auf der gleichen Punktlage sitzen. Durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen nähern sich die Anionen stärker an und es resultiert eine Verkleinerung des PMF^* -Wertes gegenüber den Werten für die Kationen. Bei den ionogenen Vertretern (Typ I, II) sind die beiden Werte nahezu gleich. In diesen Fällen ist auch die Umgebung um Kationen und Anionen weitaus ähnlicher als im Falle der Zintl-Verbindungen. Man erkennt außerdem, daß mit größer werdendem PMF^* -Wert des Anions zuerst der Typ III, dann der Typ II und schließlich der Typ I auftritt. Untersucht man die Volumina der Potentialräume, so stellt man eine Zunahme des Volumens des positiven Raumes vom TII-Typ über den InCl-Typ bis hin zu den Zintl-Phasen des CaSi-Typs fest (Tab. 5.18). Die Ausbildung der Zintl-Anionen führt offenbar hier zu einer Volumenkontraktion des negativen Potentialraums.

Typ	%pos.
TII (I)	46,0
InCl (II)	54,0
CaSi (III)	58,1

Tab. 5.18 : Volumina der Potentialräume beim TII-Typ

Unter den ternären Ionenverbindungen gibt es noch einige weitere Strukturtypen (YOF, AlOCl, SmSI, CeSI und FeP), die hier näher behandelt werden sollen. Durch eine rhomboedrische Verzerrung der Elementarzelle kommt man vom CaF_2 -Typ zum YOF-Typ (Raumgruppe $R\bar{3}m$), von dem einige wenige Vertreter bekannt sind. Es handelt sich um eine maximale translationengleiche Untergruppe der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ von Fluorit. Diese Strukturverzerrung führt hier aber zu keinem neuen POPS-Typ. Es handelt sich wie beim CaF_2 -Typ um eine Blasenfläche (Kap. 5.1.1), die Blasen um die Kationen sind allerdings in Rich-

tion der Raumdiagonalen verzerrt. Man hat hier also wie beim Übergang vom CaCl_2 -Typ zum Rutil-Typ erneut das Phänomen, das beim Übergang zu einem niedersymmetrische Strukturtyp kein neuer POPS-Typ wegen der sehr engen Verwandtschaft der beiden Strukturen resultiert.

Im Bereich der ternären Oxidhalogenide gibt es noch einige Vertreter im AlOCl -Typ (Raumgruppe Pca2_1). Den schichtartigen Aufbau der Verbindung erkennt man am Beispiel von GaOCl eindeutig in der Gestalt der Nullpotentialfläche, in der sich positive und negative Doppelleben abwechseln (Abb. 5.23.a). Es handelt sich um eine Verzerrungsvariante des Flächentyps I des FeOCl -Typs (vgl. Abb. 5.15.a).

Unter den ternären Sulfidiodiden sind noch zwei weitere Strukturtypen aufgeklärt, und zwar sind dies der SmSI -Typ (Raumgruppe $\overline{\text{R}3\text{m}}$) und der CeSI -Typ (Raumgruppe Pbca). Die POPS-Topologie verdeutlicht in beiden Fällen den Schichtstrukturcharakter dieser Verbindungen. Im SmSI -Typ (Abb. 5.23.b) hat man einen zusammenhängenden negativen Potentialraum, in dem sich positive Ebenen befinden, die von zwei benachbarten Kationschichten gebildet werden. Diese positiven Ebenen werden von negativen Kanälen durchzogen.

Im CeSI -Typ bilden die benachbarten Kationschichten stark gewellte Ebenen, die nicht mehr von negativen Kanälen durchzogen werden (Abb. 5.23.c).

Im $\gamma\text{-US}_2$ (Fe_2P -Typ), in dem neben zahlreichen intermetallischen Verbindungen auch einige ionogene Vertreter bekannt sind ($\gamma\text{-US}_2$ [141], $\gamma\text{-USe}_2$ [141], $\text{BaI}_2\text{-II}$ [128]), erkennt man sehr schön das Verknüpfungsmuster der Koordinationspolyeder (Abb. 5.23.d). Es handelt sich hier um eine Wabenstruktur von kantenverknüpften trigonalen Prismen, in der jeweils sechs dieser Prismen zu einem Ring verbunden sind. In Richtung der c -Achse sind die Prismen über Dreiecksflächen miteinander verbunden. Alle Kationen in diesen Prismen befinden sich in einem zusammenhängenden positiven Potentialraum. In der Mitte der Sechsecke erkennt man weitere Kationen, die sich nun allerdings in isolierten Blasen befinden, obwohl die Prismen ebenfalls über gemeinsame Dreiecksflächen zu unendlichen Strängen in c -Richtung verbunden sind. Ob diese Blasen zu Potentialschläuchen längs der c -Achse zusammenwachsen, hängt wohl auch vom c/a -Verhältnis ab, bei den drei untersuchten Verbindungen dieses Strukturtyps traten die Blasen jedoch immer auf. Weiterhin erkennt man einen zusammenhängenden negativen Potentialraum. Die beiden beschriebenen Kationsorten sitzen auf unterschiedlichen kristallographischen Lagen, die man auch direkt in der Topologie der Potentialflächen erkennt.

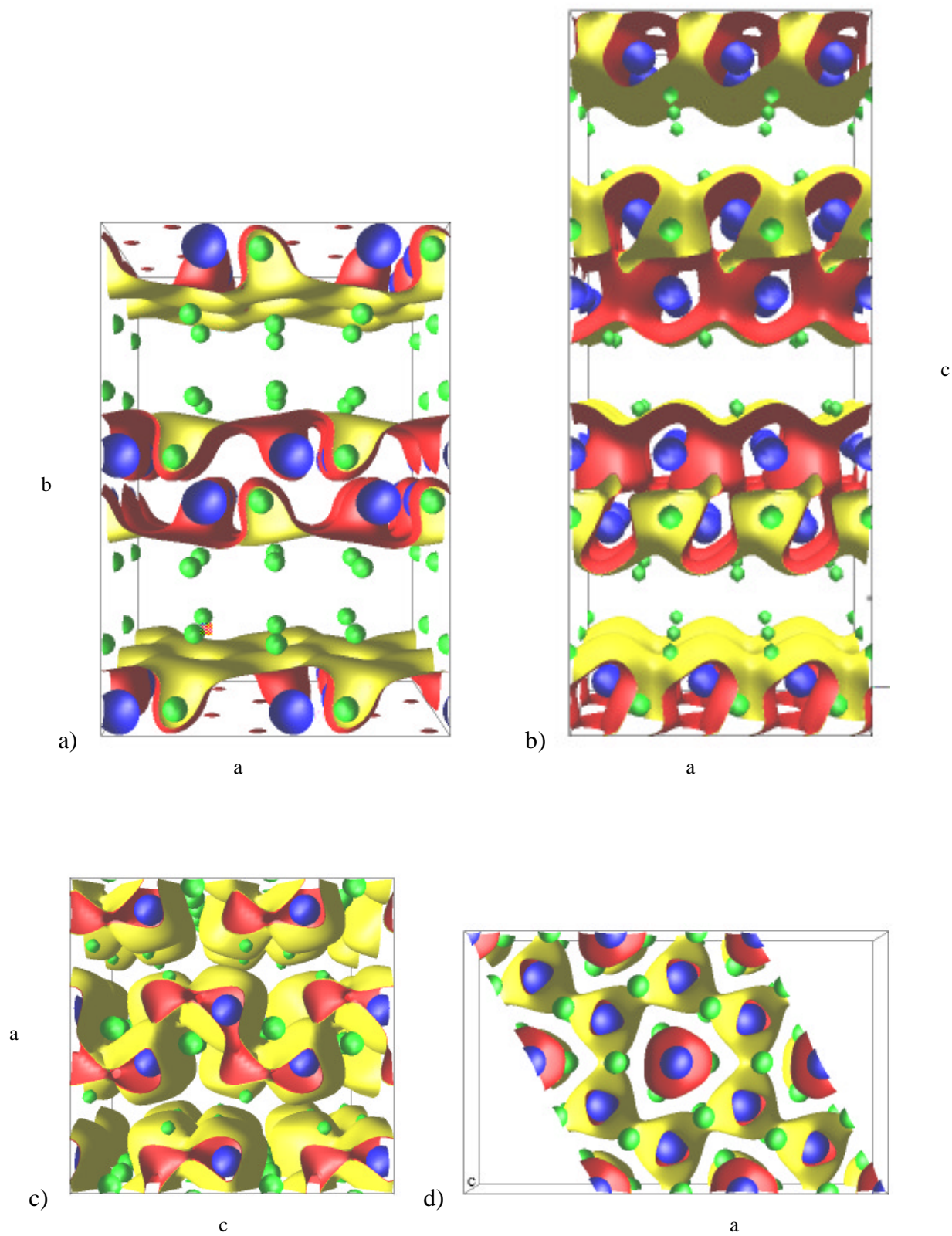


Abb. 5.23 : POPS-Topologie bei verschiedenen Strukturtypen
 a) GaOCl, b) SmSI, c) CeSI, d) γ -US₂

Analysiert man die reduzierten Madelung-Faktoren dieser ternären Strukturtypen (Tab. 5.19), so erkennt man, daß die PMF^* -Werte der beiden Anionsorten und damit die Bindungsverhältnisse im Falle von AlOCl und SmSI deutlich variieren, während sie bei den anderen Verbindungen weniger stark differieren.

Bei YOF liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim CaF_2 , der POPS-Typ ist ja auch identisch (Kap. 5.1.2). Die unterschiedlichen PMF^* -Werte der beiden kristallographisch verschiedenen Anionen führen im $\gamma-US_2$ dazu, daß die Kationen mit dem höheren PMF^* -Wert in positiven Potentialblasen eingeschlossen sind, während sich alle anderen Kationen in einem zusammenhängenden Potentialraum befinden.

Verbindung	$PMF^*(M)$	$PMF^*(X)$	$PMF^*(Y)$	MF^*
YOF	0,79137	0,85105	0,83119	2,47362
CeSI	0,88055	0,70256	0,75413	2,33724
GaOCl	0,53520	1,12492	0,34433	2,00445
SmSI	0,57691	0,77453	0,48610	1,83754
$\gamma-US_2$	0,84494 0,72952	0,79123	0,79944	2,35866

Tab. 5.19 : reduzierte partielle Madelung-Faktoren (PMF^*) verschiedener Strukturtypen

Bei der Untersuchung der Volumina der Potentialräume stellt man fest, daß in allen Fällen der positive Potentialraum deutlich kleiner als der negative ist (Tab. 5.20). Bei YOF ergibt sich fast das ideale Volumen von 33,3% für den positiven Potentialraum.

Verbindung	%pos.
YOF	33,4
CeSI	35,1
$\gamma-US_2$	38,1
GaOCl	40,5
SmSI	41,2

Tab. 5.20 : Volumina der Potentialräume bei verschiedenen Strukturtypen