

6.2 Blei- und Wismutverbindungen im PbFCl-Typ

Unter den Verbindungen des PbFCl-Strukturtyp gibt es einige wenige Vertreter mit lone-pair Kationen. Neben den drei Blei(II)-fluoridhalogeniden PbFCl, PbFBr und PbFI, von denen für die beiden letztgenannten auch Hochdruckstrukturdaten unter währendem Druck zur Verfügung standen [134], besitzen nur noch die vier Wismut(III)-oxidhalogenide BiOF, BiOCl, BiOBr und BiOI ein ns^2 -Kation. An diesen Verbindungen kann man den Einfluß des Austauschs des Halogenidions auf die Exzentrizität des lone-pairs am Kation studieren.

Es wurden jeweils ELF-Berechnungen in zwei Schnitten berechnet. Das Koordinationspolyeder des Kations ist in diesem Fall ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma (vgl. Kap. 5.2.1). In Schnitt 1 schneidet man das Kation, zwei gegenüberliegende Anionen des oberen Prismenquadrats und die Prismenkappe (Abb. 6.4.a) und in Schnitt 2 das Kation, die Prismenkappe und zwei gegenüberliegende Anionen der Prismenbasisfläche (Abb. 6.4.b). Man erkennt also in Schnitt 1 neben dem Zentralatom die größeren Anionen und in Schnitt 2 neben der Prismenkappe, die von einem größeren Anion gebildet wird, die kleineren Anionen. In Abb. 6.5 sind die entsprechenden Schnitte für die drei Bleifluoridhalogenide und jeweils einen Druckpunkt für PbFBr und PbFI abgebildet. Die Tabelle 6.1 enthält die entsprechenden Strukturdaten.

Verbindung	a	c	c/a	z(M)	z(X)	Lit.
PbFCl	4,1062	7,2264	1,76	0,2055	0,6485	[134]
PbFBr	4,1905	7,5913	1,81	0,1950	0,65	[134]
PbFBr (3,43 GPa)	4,156	7,2514	1,74	0,1950	0,65	[134]
PbFI	4,231	8,77	2,07	0,1674	0,6571	[134]
PbFI (4,55 GPa)	4,245	7,674	1,81	0,193	0,642	[134]
α -PbO	3,96	5,01	1,27	0,237	-	[105]
α -SnO	3,8029	4,8382	1,27	0,2384	-	[125]
SrFCl	4,129	6,966	1,69	0,2015	0,6429	[105]
SrFBr	4,218	7,337	1,74	0,1859	0,6479	[105]
SrFI	4,254	8,833	2,08	0,17	0,65	[105]

Tab. 6.1 : Strukturdaten für die ELF-Berechnungen an Verbindungen des PbFCl-Typs

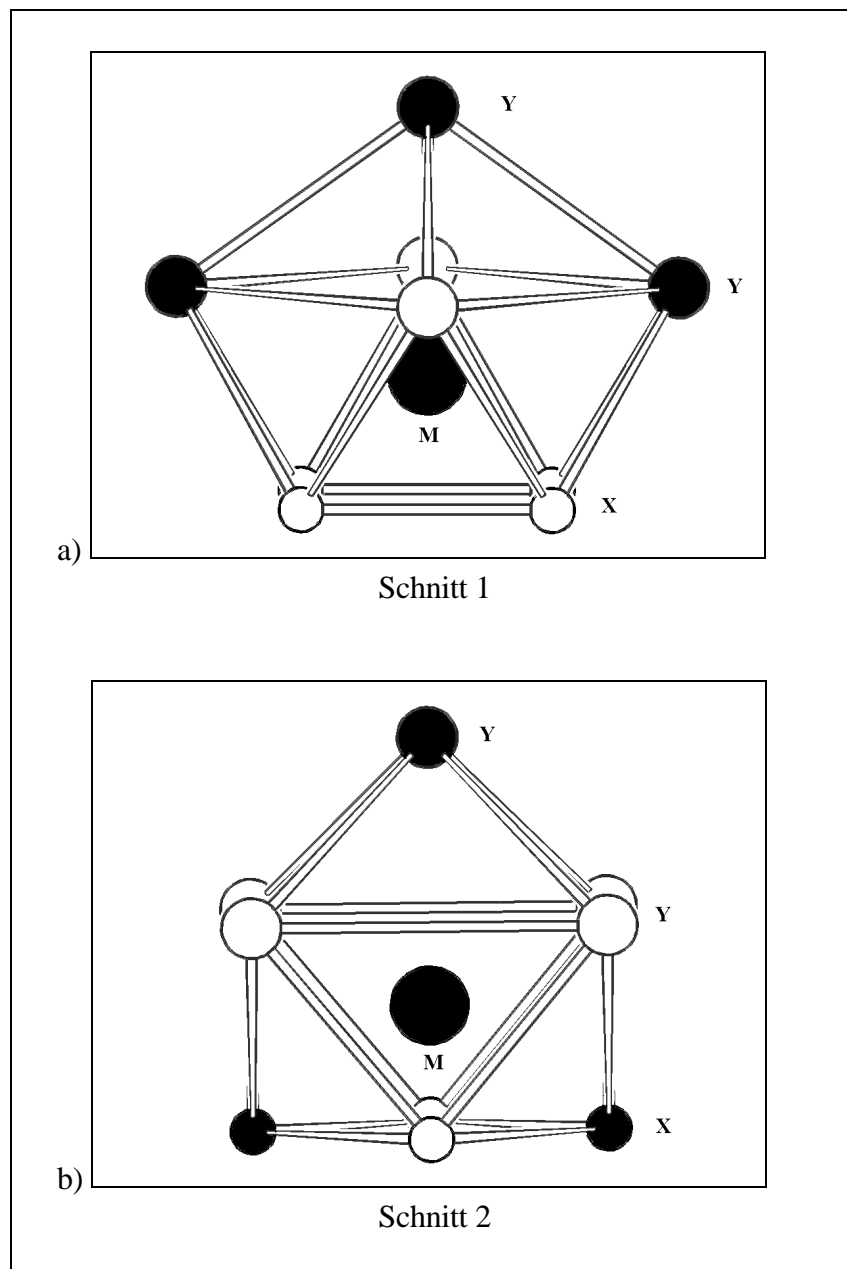
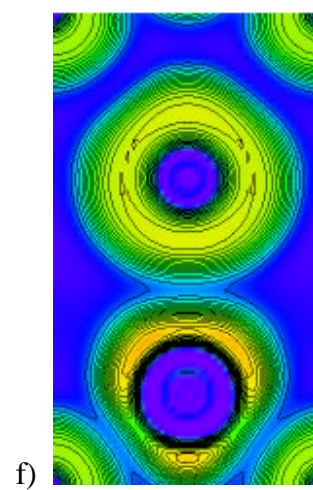
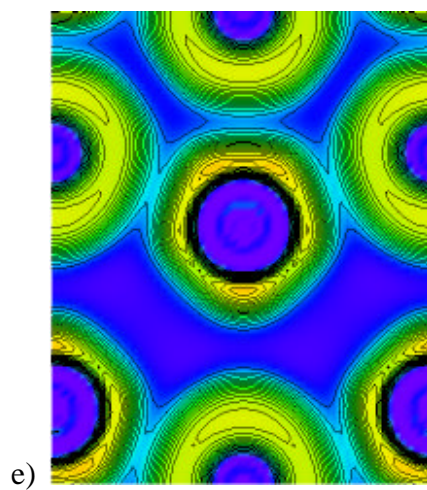
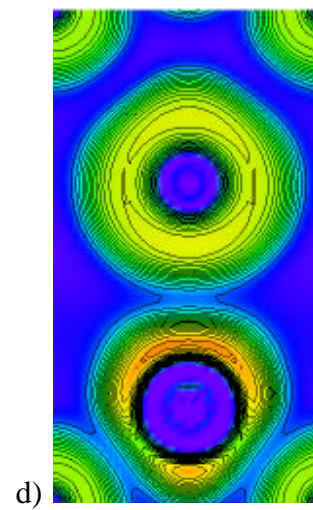
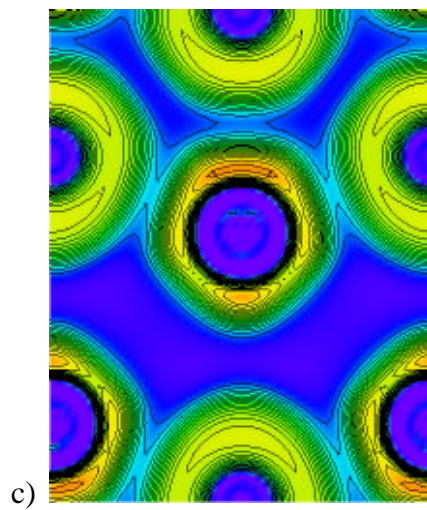
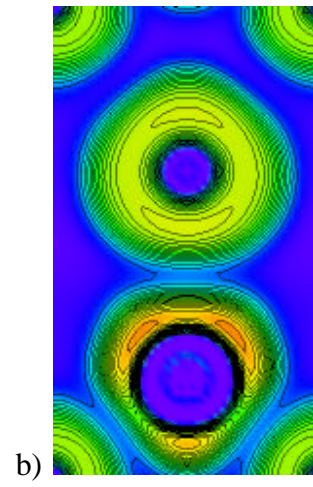
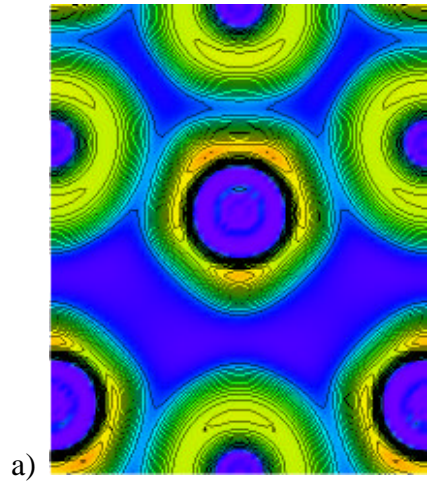
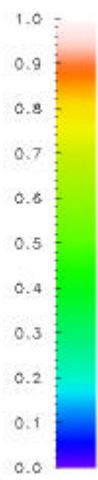


Abb. 6.2 : Schnitte für ELF-Berechnungen im PbFCl-Strukturtyp
(M : Metallatom, X : kleinere Anionen, Y : größere Anionen, im ELF-Schnitt sichtbare Atome schwarz)

Man erkennt, daß es zwei Maxima in der Elektronenlokalisierung in Richtung der Prismenkappe und in der entgegengesetzten Richtung gibt. Das Maximum in Richtung der Prismenkappe ist jeweils stärker ausgeprägt und zeigt bei PbFBr und noch deutlicher bei PbFCl eine Tendenz zur Aufspaltung in zwei Maxima. Die lone-pair-Aktivität des Kations nimmt bei Normaldruck deutlich zu vom PbFCl über PbFBr bis hin zum PbFI.



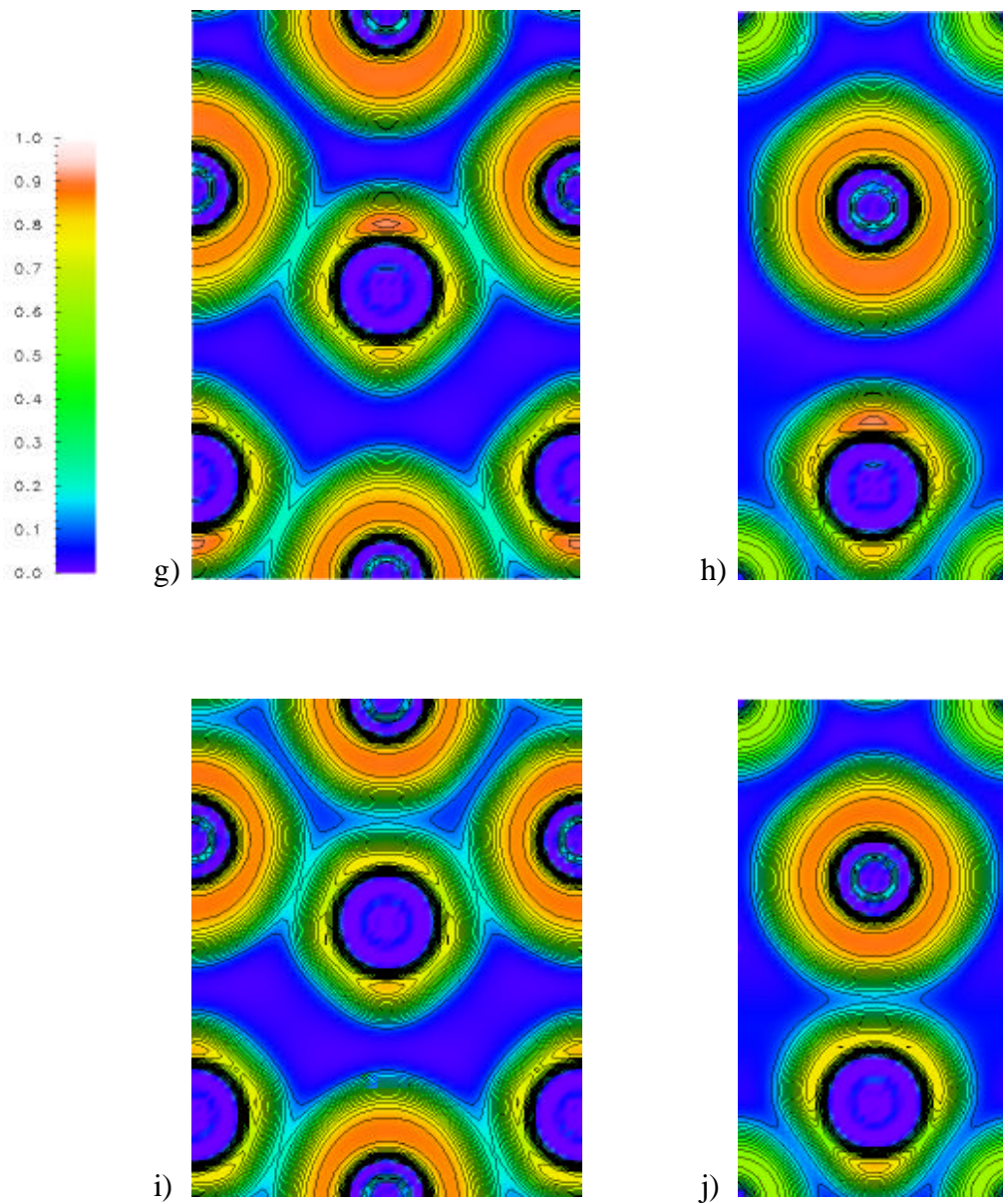


Abb. 6.5 : ELF-Berechnungen an Bleifluoridhalogeniden im PbFCl-Typ

- | | | | |
|---------------|--------------|---------------|-------------|
| a) PbFCl | (Schnitt 1), | b) PbFCl | (Schnitt 2) |
| c) PbFBr | ” | d) PbFBr | ” |
| e) PbFBr (HP) | ” | f) PbFBr (HP) | ” |
| g) PbFI | ” | h) PbFI | ” |
| i) PbFI (HP) | ” | j) PbFI (HP) | ” |

Vergleicht man die Gittermetrik der Bleihalogenide mit der der entsprechenden Strontiumverbindungen, so sollte sich dieser zunehmende lone-pair-Charakter in einer Zunahme des c/a -Verhältnisses äußern, da Pb^{2+} und Sr^{2+} annähernd gleiche Ionenradien besitzen (Pb^{2+} : 135 pm, Sr^{2+} : 131 pm) [145]. In der Realität tritt jedoch genau der umgekehrte Fall ein, d.h. $PbFI$ und $SrFI$ haben das gleiche c/a -Verhältnis und der Unterschied ist am größten bei den Fluoridchloriden (Abb. 6.6). Dieser Effekt kann nicht auf elektronische Faktoren zurückzuführen sein, sondern muß geometrische Ursachen haben.

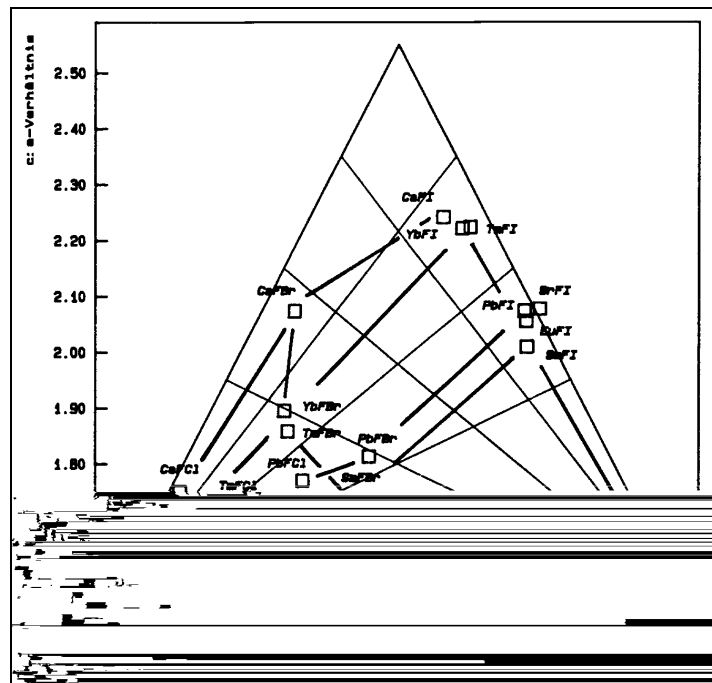


Abb. 6.6 : c/a -Verhältnisse bei Fluoridhalogeniden im $PbFCl$ -Typ [134]

Aus Untersuchungen der theoretischen Koordinationspolyeder auf der Basis eines Hartkugelmodells kann eine Einteilung der Fluoridhalogenide in fünf verschiedene Klassen vorgenommen werden (Abb. 6.7) [134].

Die Koordinationspolyeder werden maßstabsgerecht wiedergegeben mit einem Kationradius von 131 pm und einem Ionenradius für das Fluoridion von ebenfalls 131 pm. Die Radien der größeren Anionen (r_x) werden bei den einzelnen Typen angegeben. Während bei den Typen I-III praktisch ein direkter Kontakt zwischen Metallion und Prismenkappe besteht, tritt in den Typen IV-V wegen der Größe der Anionen ein Hohlraum zwischen Metallatom und Prismenkappe auf. Dieser

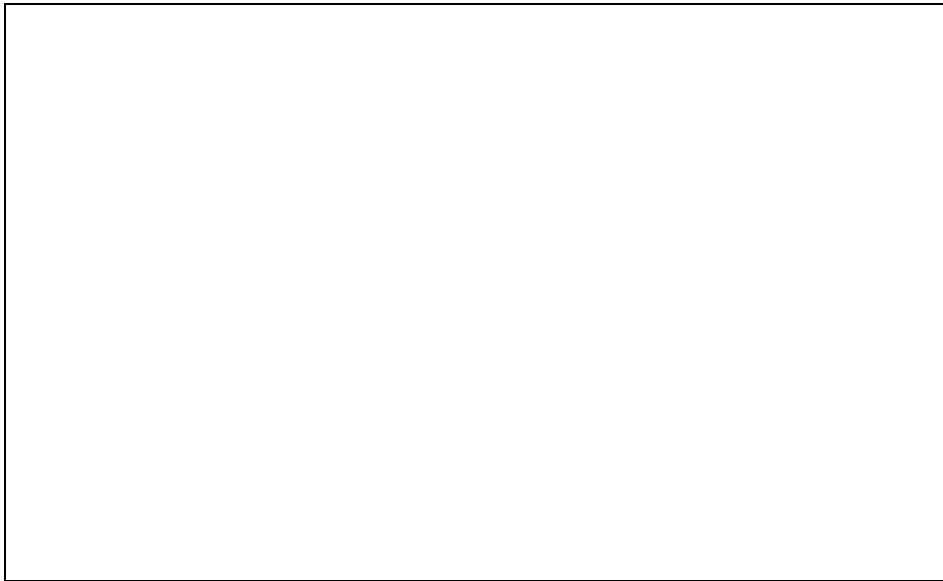


Abb. 6.7 : Koordinationspolyeder von Bleifluoridhalogeniden im PbFCI-Typ auf der Basis eines Hartkugelmodells [134]

Fall ist genau beim PbFI wegen der Größe der Iodid-Ionen gegeben. Daraus resultiert das gleiche c/a -Verhältnis für SrFI und PbFI, das lone-pair füllt also den vorhandenen Hohlraum im Polyeder aus. Dadurch ergibt sich keine Vergrößerung des c/a -Verhältnisses. Bei PbFCI und PbFBr führt die stärkere Elektronenlokalisierung in Richtung der Prismenkappe zu einem vergrößerten Abstand und damit zu einer Vergrößerung des c/a -Verhältnisses gegenüber den entsprechenden Strontiumverbindungen, da in diesen Fällen wegen der kleineren Anionen keine Hohlräume auftreten. Bei PbFI dominieren also geometrische

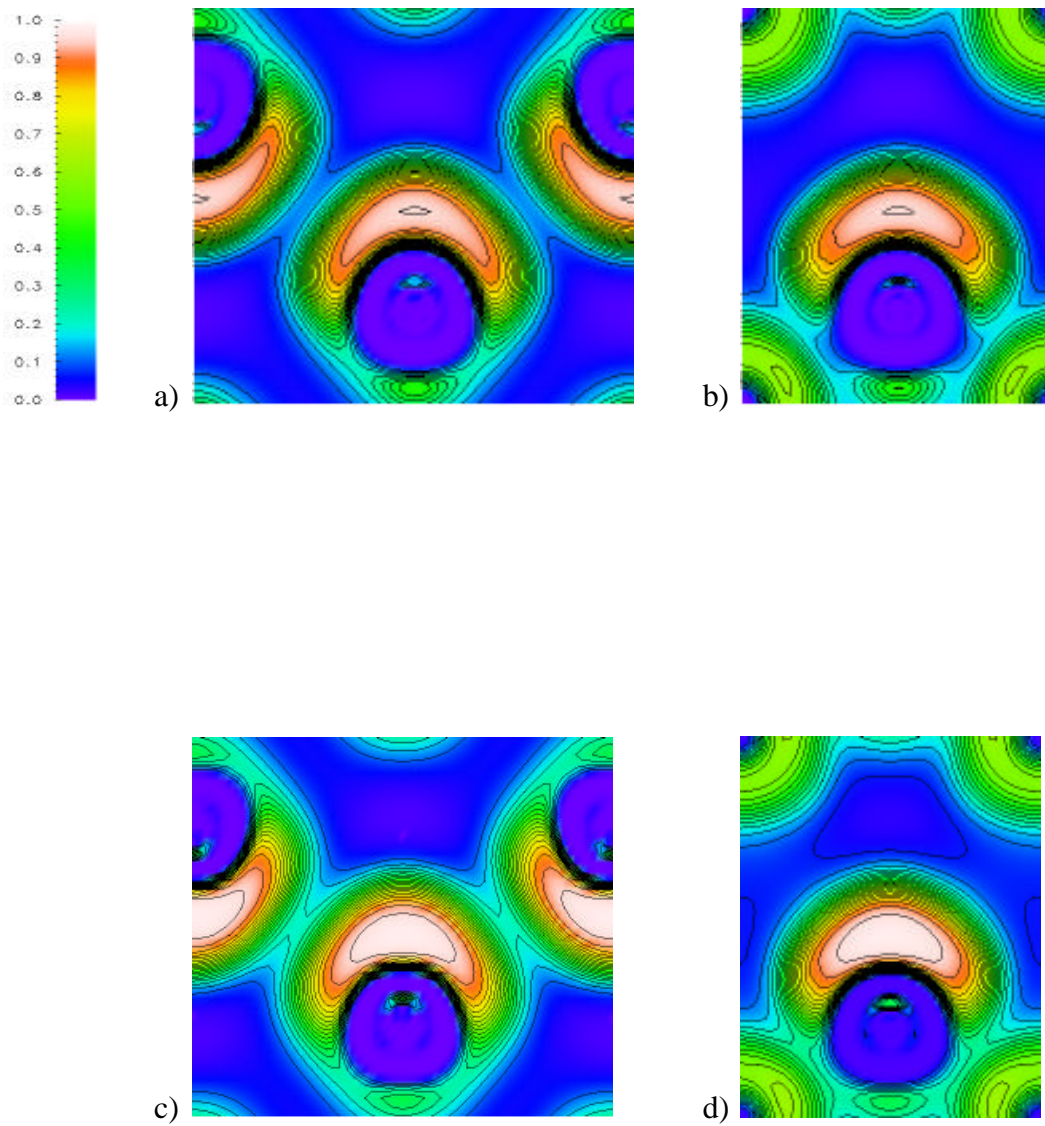


Abb. 6.8 : ELF-Berechnungen an Zinn(II)-oxid und rotem Blei(II)-oxid

a) α -PbO (Schnitt 1), b) α -PbO (Schnitt 2)

c) α -SnO " d) α -SnO "

ergeben sich jedoch nur sehr geringe Volumenänderungen und der POPS-Typ bleibt auch unter hohem Druck gleich.

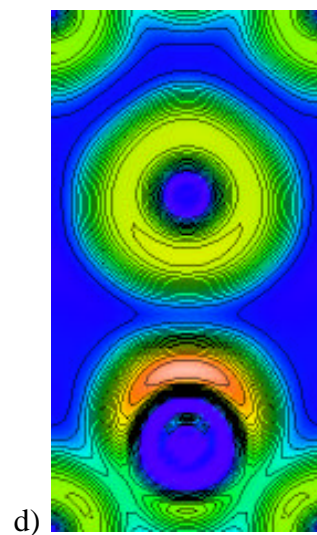
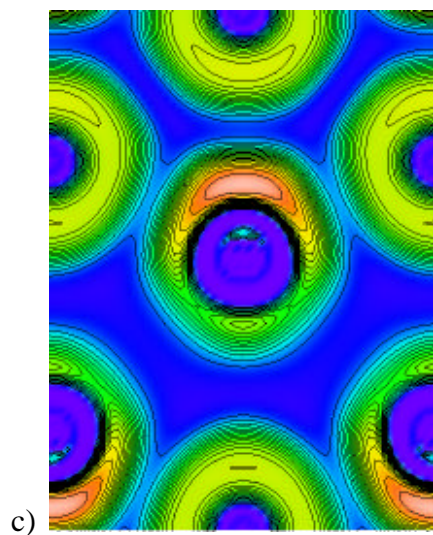
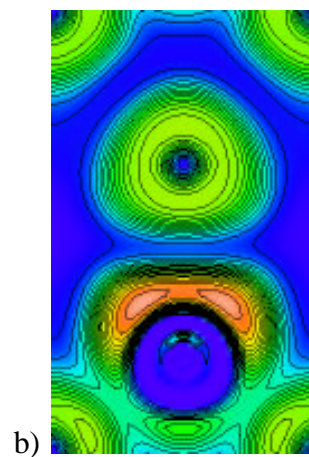
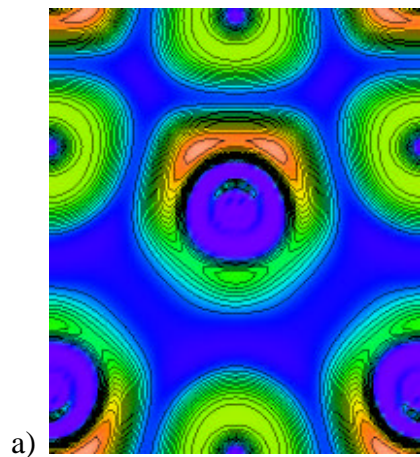
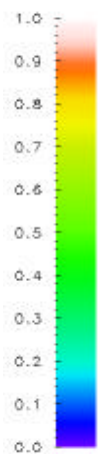
Vergleicht man die ELF-Berechnungen mit entsprechenden Schnitten in der dem PbFCl-Typ eng verwandten Struktur des roten Blei(II)-oxids und des Zinn(II)-oxids, die man durch Weglassen der größeren Anionen im PbFCl-Typ erhält, so erkennt man eine deutlich höhere Elektronenlokalisierung am Kation, die beim α -SnO stärker ausgeprägt ist als beim α -PbO (Abb. 6.8). Hier kann das lone-pair den Platz des größeren Anions einnehmen.

Untersucht man die Verhältnisse bei den Wismutoxidhalogeniden (BiOF, BiOCl, BiOBr und BiOI), so zeigt sich die gleiche Tendenz wie bei den Bleiverbindungen (Abb. 6.9). Der lone-pair-Charakter ist bei den Bi(III)-Verbindungen allerdings deutlich stärker ausgeprägt. Eine Besonderheit stellt die Verbindung BiOF dar, da dies das einzige Oxidfluorid mit PbFCl-Struktur ist und das Fluoridion hier den Platz des größeren Anions einnimmt. Hier erkennt man eine Fortsetzung der beim PbFCl festgestellten Aufspaltung des ELF-Maximums wegen des kurzen Abstandes zur Prismenkappe.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Exzentrizität des lone-pairs eines ns^2 -Kations zum einen eine Eigenschaft des individuellen Atom ist. Danach nimmt die Exzentrizität beim gleichen Strukturtyp innerhalb einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten ab und innerhalb einer Periode von links nach rechts zu. Diese Tendenz wird bei der Analyse der Blei- und Zinnverbindungen des PbCl₂-Strukturtyps und der Blei- und Wismutverbindungen des PbFCl-Strukturtyps deutlich.

Die stereochemische Aktivität des nichtbindenden Elektronenpaares hängt darüber hinaus von der Art der Wechselwirkungen zwischen den Bindungspartnern ab [150]. Die Art der anionischen Komponenten beeinflussen deutlich die Elektronenverteilung am ns^2 -Kation, was man sowohl bei den untersuchten Bleiverbindungen als auch bei den Wismutverbindungen im PbFCl-Strukturtyp erkennen kann.

Daneben hat natürlich auch der Strukturtyp selbst und damit die Koordinationsverhältnisse am Kation einen Einfluß, wie ein Vergleich der Zinn- und der Bleiverbindungen in den drei untersuchten Strukturtypen (PbCl₂, PbFCl, α -PbO) zeigt.



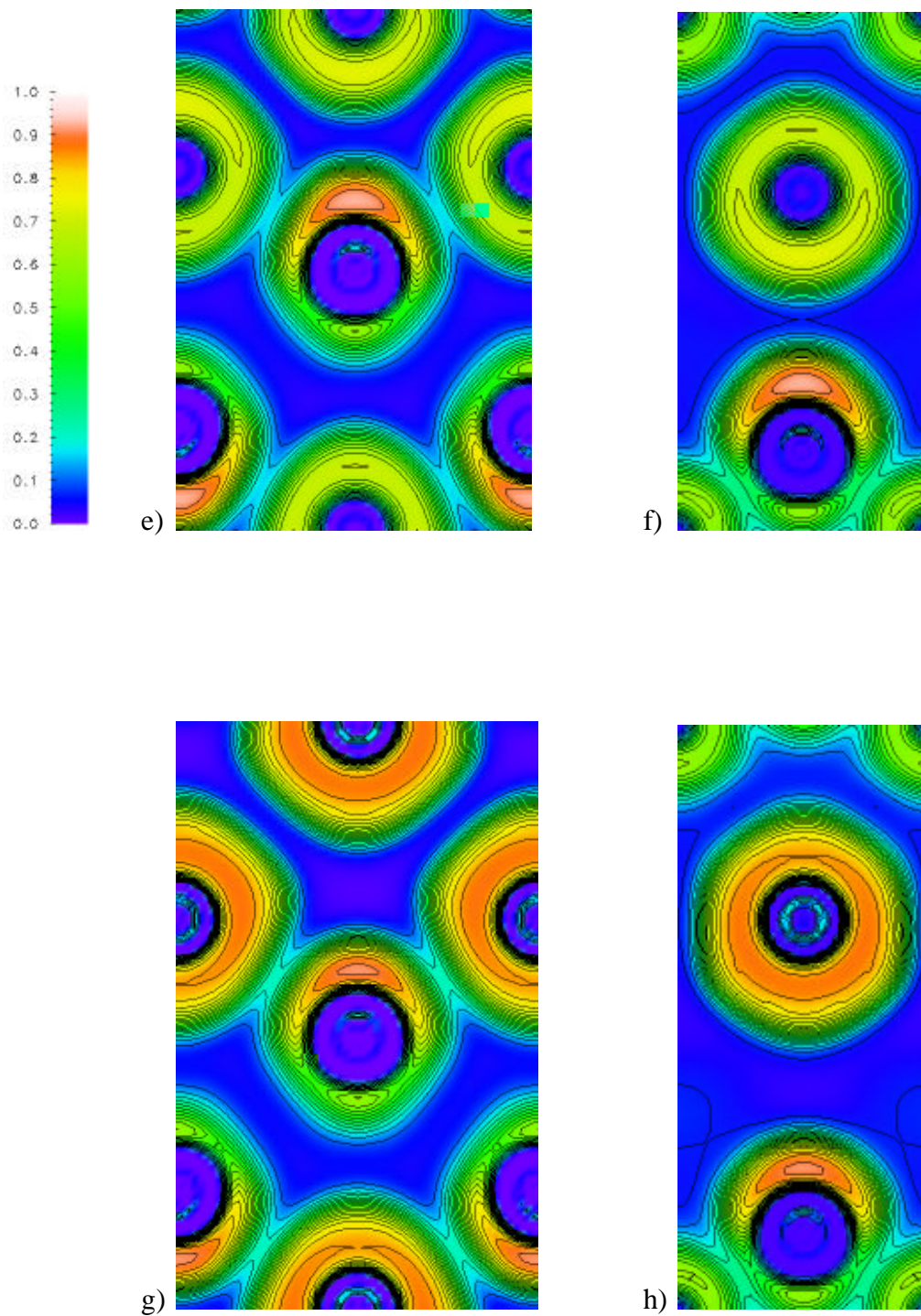


Abb. 6.9 : ELF-Berechnungen an Wismutoxidhalogeniden im PbFCl-Typ

- | | | | |
|----------|--------------|----------|-------------|
| a) BiOF | (Schnitt 1), | b) BiOF | (Schnitt 2) |
| c) BiOCl | ” | d) BiOCl | ” |
| e) BiOBr | ” | f) BiOBr | ” |
| g) BiOI | ” | h) BiOI | ” |