

Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps. III. Zur Gittertheorie des Rutiltyps

VON WERNER H. BAUR

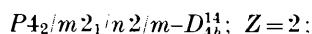
Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, Lotzestr. 16 18, Deutschland

(Eingegangen am 14. April 1960)

The Madelung constant of rutile has been calculated as a function of the two parameters which determine the cation-anion distances. Using these Madelung constants, the lattice energies of 9 rutile-type compounds have been evaluated, taking into consideration repulsive forces. The equilibrium positions of the anions which were thus determined, are compared with the experimental results for the same compounds. It is concluded that bonding in TiO_2 , GeO_2 , SnO_2 and FeF_2 is to a great extent non-heteropolar. In the case of CoF_2 and NiF_2 the evidence is not clear, whereas MgF_2 , MnF_2 and ZnF_2 seem to be largely ionic in their bonding character.

Einleitung

In zwei vorhergehenden Arbeiten (Baur, 1956, 1958) sind die Ergebnisse von Präzisionsparameterbestimmungen an einigen Oxyden und Fluoriden des Rutiltyps mitgeteilt worden. Im Rutiltyp kristallisieren Verbindungen der Formel AB_2 ; Raumgruppe:



A in Punktlage $2(a)$: $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; B in Punktlage $4(f)$: $x, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$. Das Metallatom A ist oktaedrisch von sechs Anionen umgeben. Von den sechs nächsten $(A-B)$ -Abständen sind die vier koplanaren $(A-B)_1$ -Abstände symmetriegerufen gleich. Die restlichen beiden $(A-B)_2$ -Abstände sind einander gleich, können aber von den $(A-B)_1$ -Abständen verschieden sein, da $(A-B)_1$ und $(A-B)_2$ kristallographisch ungleichwertig sind. Das Verhältnis von $(A-B)_1$ zu $(A-B)_2$ hängt von den beiden Parametern c/a und x ab. Die Ergebnisse der röntgenkristallographischen Untersuchung zeigen, dass die verschiedenen Kation-Anion-Abstände im Koordinationsoktaeder tatsächlich verschieden lang sind. Bei den Oxyden TiO_2 , GeO_2 und SnO_2 sind die 4 Abstände $(A-B)_1$ kürzer als die 2 Abstände $(A-B)_2$. Bei den Fluoriden MgF_2 , MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 und ZnF_2 verhält es sich umgekehrt: die beiden Abstände $(A-B)_2$ sind kürzer als die 4 Abstände $(A-B)_1$. Die Differenzen zwischen den beiden Abständen liegen bei den verschiedenen Verbindungen zwischen 0,01 und 0,13 Å.

Bollnow (1925), Lennard-Jones & Dent (1927a) und Pauling (1928) führten gittertheoretische Berechnungen für den Rutiltyp durch. Doch wurde bei diesen Rechnungen immer $(A-B)_1=(A-B)_2$ gesetzt, d.h. die beiden freien Parameter der Rutilstruktur, das Zellkantenverhältnis c/a und der Positionsparameter des Anions, x , wurden miteinander verknüpft und die Struktur hatte nur einen Parameter. Auf diese Weise vereinfachten sich die Berechnungen, da die Madelung-

konstante (Bollnow, 1925) und die nichtcoulombschen Abstossungskräfte (Lennard-Jones & Dent, 1927a; Pauling, 1928) nur in Abhängigkeit von einem Parameter gerechnet zu werden brauchten. Bollnow (1925) fand den Maximalwert für die Madelungkonstante bei 0,315. Das entspricht einem $c/a=0,721$, wenn man festsetzt, dass $x=\frac{1}{8}[(c^2/a^2)+2]$ ist. Diese letztere Beziehung gilt, wenn man $(A-B)_1=(A-B)_2$ setzt. Lennard-Jones & Dent (1927a) und Pauling (1928) berücksichtigten, unabhängig voneinander und nach etwas verschiedenen Methoden, die nicht-coulombschen Abstossungskräfte. Das Ergebnis beider Versuche ist sehr ähnlich: es zeigt sich, dass durch die nichtcoulombschen Abstossungskräfte das Maximum der Gitterenergie in die Gegend von $c/a \approx 0,66$ (entsprechend einem $x \approx 0,305$) verschoben wird. Tatsächlich haben die meisten Verbindungen, die im Rutiltyp kristallisieren ein c/a -Verhältnis um 0,66 herum. Das zeigt, dass die Annahmen über die Abstossungskräfte vernünftig gewesen sind. Trotzdem helfen die bisherigen Arbeiten nicht bei der Deutung der neuen experimentellen Befunde (Baur, 1956, 1958), denn die Voraussetzung $(A-B)_1=(A-B)_2$, welche den Berechnungen zugrunde liegt, gilt nicht für die untersuchten Kristalle des Rutiltyps. Es erschien daher notwendig diese einschränkende Bedingung fallen zu lassen und sowohl die Madelungkonstanten, als auch die nichtcoulombschen Abstossungskräfte in Abhängigkeit von den beiden Parametern x und c/a zu berechnen.

Die Madelungkonstanten des Rutiltyps

Die Madelungkonstanten f_1 für den Rutiltyp wurden in Abhängigkeit von c/a und x nach der Methode von Ewald (1921) berechnet, siehe Fig. 1. Die Übergangsstelle wurde so gross ($\eta=7$) gewählt, dass nur $q^{(1)}$ berücksichtigt zu werden brauchte. Bei $\eta=7$ ist das grösste Glied von $q^{(2)}$ kleiner als 0,0001, die $q^{(1)}$ -Werte sollten somit auf drei Dezimalstellen genau das Ge-

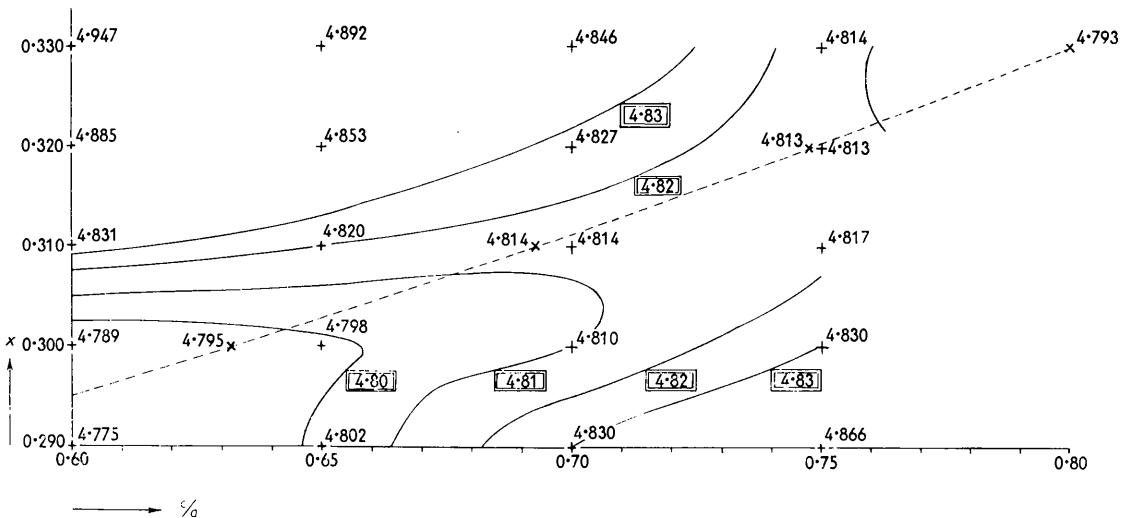


Fig. 1. Die Madelungkonstanten f_1 des Rutiltyps berechnet als Funktion der Parameter c/a und x , bezogen auf $r = (A - B)_m$. Die gestrichelte Kurve entspricht den c/a - und x -Werten, für die $(A - B)_1 = (A - B)_2$ ist. Für $f_1 = 4,800, 4,810, 4,820$ und $4,830$ sind Höhenschichtlinien eingezeichnet.

samtpotential wiedergeben. Zur Kontrolle der Rechnung wurden einzelne f_1 -Werte mit einem $\eta = 5$ (hier allerdings unter Berücksichtigung von $\varphi^{(2)}$) berechnet und stimmten mit den für $\eta = 7$ berechneten Werten in der dritten Dezimale überein. Als Bezugslänge r ist der mittlere $(A - B)$ -Abstand $(A - B)_m$ gewählt worden. $(A - B)_m$ entspricht dem kürzesten Abstand (in Å) von A zu B unter der Voraussetzung, dass $(A - B)_1 = (A - B)_2$ ist.

Die gestrichelte Kurve in Fig. 1 entspricht den c/a - und x -Werten, für die die kristallographisch ungleichwertigen Abstände $(A-B)_1$ und $(A-B)_2$ gleich lang werden. Längs dieser Kurve hat Bollnow (1925) die Madelungkonstanten errechnet. Das Maximum von f_1 liegt auf dieser Kurve bei $c/a \approx 0,72$ und $x \approx 0,315$, wie schon von Bollnow (1925) angegeben. Doch sieht man, dass diese Kurve ziemlich willkürlich die f_1 -Fläche schneidet. Die f_1 -Fläche ist eine Sattelfläche und man erkennt an ihrem Verlauf, dass das Rutilgitter allein durch elektrostatische Kräfte nicht stabilisiert werden kann.

Die Gitterenergie der Kristalle des Rutiltyps

Eine Gleichgewichtslage für das Rutilgitter lässt sich erst finden, wenn man die nichtcoulombschen Abstossungskräfte berücksichtigt und dann das Maximum der Gitterenergie aufsucht. Die Gitterenergie wurde nach folgender Formel berechnet (Lennard-Jones, 1925):

$$U_E = N/J[(f_1, e^2, z^2/r) - (f_2, 2, \lambda_{AB}/r^n) - (f_3, \lambda_{BB}/r^n)], \quad (1)$$

Darin bedeuten:

U_E = Gitterenergie.

$N = \text{Loschmidt'sche Zahl} (6,023 \cdot 10^{23})$.

J = Mechanisches Wärmeäquivalent
 $(4,1853 \cdot 10^{10} \text{ erg/keal.})$.
 f_1 = Madelungkonstante.
 e = Ladung eines Elektrons
 $(4,803 \cdot 10^{-10} \text{ cm.}^{3/2} \cdot \text{g.}^{1/2} \cdot \text{s.}^{-1})$.
 z = grösster gemeinsamer Faktor der Ladungen von
 Anion und Kation.
 r = Bezugslänge im Gitter ($=(A-B)_m$).
 f_2 = Proportionalitätsfaktor des Anion-Kation-
 Abstossungsgliedes.
 f_3 = Proportionalitätsfaktor des Anion-Anion-
 Abstossungsgliedes.
 λ_{AB} = Kraftkonstante der nichteoulombschen Anion-
 Kation-Abstossung.
 λ_{BB} = Kraftkonstante der nichteoulombschen Anion-
 Anion-Abstossung.
 n = Abstossungsexponent.

Der Madelungkonstante f_1 für den elektrostatischen Anteil entsprechen bei den Abstossungsgliedern die Faktoren f_2 und f_3 (siehe Tabelle 1 und 2). Man erhält sie durch direkte Summation über die nächsten Nachbarn

$$f_2 = \sum_d \frac{1}{d_{\text{up}}^n} \quad \text{und} \quad f_3 = \sum_d \frac{1}{d_{\text{up}}^n} ,$$

wobei d_{AB} bzw. d_{BB} die Abstände vom Anion B zu den umgebenden Kationen A , bzw. den Anionen B sind. Bezugslänge r ist $(A - B)_m$. Die Reihe konvergiert rasch, da die Werte der hohen inversen Potenz wegen ($n=10$) bei grösserer werdenden Abständen bald sehr klein werden.

Lennard-Jones (1925) hat eine Methode angegeben mittels der aus dem zweiten Virialkoeffizienten der Zustandsgleichung die Kraftkonstanten λ_0 für die Edelgase abgeleitet werden können. Diese können in

Tabelle 1. f_2 , bezogen auf $r = (A - B)_m$

| $\begin{array}{c} c/a \\ x \end{array}$ | 0,60 | 0,65 | 0,70 | 0,75 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| 0,33 | 0,5013 | 0,5635 | 0,6657 | 0,8147 |
| 0,32 | 0,4127 | 0,4440 | 0,5035 | 0,5930 |
| 0,31 | 0,3720 | 0,3865 | 0,4234 | 0,4818 |
| 0,30 | 0,3551 | 0,3604 | 0,3847 | 0,4261 |
| 0,29 | 0,3500 | 0,3476 | 0,3677 | 0,3989 |

Tabelle 2. f_3 , bezogen auf $r = (A - B)_m$

| $\begin{array}{c} c/a \\ x \end{array}$ | 0,60 | 0,65 | 0,70 | 0,75 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| 0,33 | 4,853 | 3,991 | 3,427 | 3,113 |
| 0,32 | 4,038 | 3,468 | 3,129 | 2,995 |
| 0,31 | 3,463 | 3,129 | 2,994 | 3,058 |
| 0,30 | 3,103 | 2,988 | 3,053 | 3,322 |
| 0,29 | 2,972 | 3,066 | 3,349 | 3,869 |

die Kraftkonstanten der den Edelgasen entsprechenden Ionen umgerechnet werden, wenn man die relativen Größen von Ionen und Edelgasatomen in Betracht zieht. Und zwar ist nach Lennard-Jones & Taylor (1925) $\lambda_{\text{Ion}} = \lambda_0(\varrho_{\text{Ion}}/\varrho_0)^n$, wobei ϱ_{Ion} der Radius des Ions, ϱ_0 der Radius des Edelgases ist. Die von Fowler (1936) berechneten λ_0 -Werte wurden unter Benutzung der entsprechenden Radienverhältnisse (Lennard-Jones & Dent, 1926) in die Formel (1) eingesetzt. Soweit die vorliegenden Daten unvollständig waren, wurden sie sinnvoll extrapoliert. Die Formel (1) und die Kraftkonstanten gelten für edelgasähnliche Ionen. Trotzdem sind sie hier auch auf die Verbindungen der Übergangsmetalle angewendet worden, denn dadurch wurde es möglich in diesen Verbindungen die Abweichungen vom elektrostatischen Modell nachzuweisen. Schon Lennard-Jones & Dent (1927b) hatten bei ähnlichen Berechnungen für MnCO_3 , FeCO_3 , ZnCO_3 und CdCO_3 plausible Ergebnisse erzielt; die Kraftkonstanten für die Fluoride von Mn, Fe, Co, Ni, und Zn wurden unter Benutzung dieser Arbeit abgeschätzt. Die für die Rechnungen benutzten λ -Werte und die Bezugslängen r sind in Tabelle 3 (Spalte 2, 3, 4) zusammengestellt. — Der Abstossungsexponent n wurde gleich 10 gesetzt (vgl. Lennard-Jones & Dent, 1926).

In Formel (1) ist die nichtcoulombsche Abstossung zwischen den Kationen nicht berücksichtigt. Es fehlt also ein Glied von der Form $(-f_4\lambda_{AA}/(2r^n))$. Es konnte ausgelassen werden, da sein Beitrag zur Gitterenergie verschwindend klein ist (kleiner als ein 1 %) der

beiden anderen Abstossungsglieder). Unberücksichtigt blieb ferner der van der Waal'sche Anteil an der Gitterenergie. Er ginge in die Formel mit dem gleichen Vorzeichen ein wie das elektrostatische Glied, jedoch mit einem so kleinen Absolutbetrag, dass die Lage des Maximums der Gitterenergie davon nicht betroffen würde.

In Tabelle 3, Spalte 5 und 6 sind die experimentell bestimmten c/a - und x -Werte (Baur, 1956, 1958; Stout & Reed, 1954) den c/a und x -Werten (Spalte 7 und 8) gegenübergestellt, für die U_E ein Maximum aufweist. Außerdem ist der Absolutwert von U_E in diesem Maximum angeführt (Spalte 9). Zum Vergleich steht in Spalte 10 der experimentelle Wert der Gitterenergie U_K , wie er aus dem Born-Haberschen Kreisprozess folgt. Die thermochemischen Daten für den Kreisprozess stammen aus folgenden Quellen: L_A , die Verdampfungswärmen der Metalle, Baughan (1954); ΔH_{AB_2} , die Bildungswärmen der Verbindungen, und D_{O_2} , die Dissoziationsenergie des O_2 , Kubaschewski & Evans (1958); I_A , die Ionisierungsspannungen der Metalle, Finkelnburg & Humbach (1955); D_{F_2} , die Dissoziationsenergie des F_2 , Stamper & Barrow (1958); E_F , die Elektronenaffinität des Fluors, Bailey (1958); E^0 , die Elektronenaffinität des Sauerstoffs, Huggins & Sakamoto (1957). Nach Born (1919) und Haber (1919) gilt für den vorliegenden Fall:

$$U_K = -\Delta H_{AB_2} + L_A + D_{B_2} + I_A - 2E_B.$$

Die Ergebnisse

In Fig. 2 sind die experimentellen Ergebnisse an den Fluoriden und die berechneten Werte c/a und x eingetragen. Die gestrichelte Kurve entspricht den c/a - und x -Werten für die $(A - B)_1 = (A - B)_2$ ist. Die experimentellen Werte für die Fluoride liegen sämtlich unter dieser Kurve, d.h. die zwei Abstände $(A - B)_2$ sind kürzer als die vier Abstände $(A - B)_1$. Diese Differenz von $(A - B)_1$ und $(A - B)_2$ beträgt beim FeF_2 0,13 Å (6,5 %), beim MnF_2 , NiF_2 und ZnF_2 $\approx 0,03$ Å (1,5 %), beim CoF_2 und MgF_2 $\approx 0,015$ Å (< 1 %). Das c/a -Verhältnis des FeF_2 fällt aus der Reihe der übrigen Messwerte heraus; zusammen mit dem kleinen x -Wert von 0,300 ergibt sich daraus zwischen $(\text{Fe}-\text{F})_1$ und $(\text{Fe}-\text{F})_2$ die grosse Differenz von 0,13 Å. Alle anderen Fluoride liegen ungefähr auf einer Linie.

Tabelle 3. λ -Werte, Bezugslängen r und Vergleich der experimentellen und theoretischen c/a , x und U .

| Substanz | $10^8 \cdot \lambda_{AB}$ (erg. Å ¹⁰) | $10^8 \cdot \lambda_{BB}$ (erg. Å ¹⁰) | $r = (A - B)_m$ | $(c/a)_{\text{exp.}}$ | $x_{\text{exp.}}$ | $(c/a)_{\text{theor.}}$ | $x_{\text{theor.}}$ | U_E (kcal./mol.) | U_K (kcal./mol.) |
|----------------|--|--|-----------------|-----------------------|-------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| GeO_2 | 0,379 | 2,928 | 1,883 Å | 0,651 | 0,307 | 0,638 | 0,295 | 2534 | 3050 ± 70 |
| TiO_2 | 0,625 | 2,928 | 1,961 | 0,644 | 0,306 | 0,642 | 0,296 | 2429 | 2900 ± 70 |
| SnO_2 | 1,071 | 2,928 | 2,053 | 0,672 | 0,307 | 0,661 | 0,301 | 2301 | 2924 ± 70 |
| MgF_2 | 0,096 | 0,630 | 1,991 | 0,660 | 0,303 | 0,652 | 0,296 | 682 | 698 ± 10 |
| NiF_2 | 0,102 | 0,630 | 2,007 | 0,664 | 0,302 | 0,653 | 0,296 | 680 | 728 ± 15 |
| ZnF_2 | 0,115 | 0,630 | 2,032 | 0,666 | 0,303 | 0,657 | 0,298 | 674 | 711 ± 15 |
| CoF_2 | 0,118 | 0,630 | 2,040 | 0,677 | 0,306 | 0,658 | 0,298 | 674 | 712 ± 25 |
| FeF_2 | 0,133 | 0,630 | 2,073 | 0,705 | 0,300 | 0,662 | 0,299 | 668 | 694 ± 20 |
| MnF_2 | 0,162 | 0,630 | 2,119 | 0,678 | 0,305 | 0,667 | 0,301 | 662 | 664 ± 15 |

Bei absolut grösser werdendem $(A - B)_m$ steigt bei ihnen das c/a -Verhältnis und der x -Wert. Wenn man vom FeF_2 absieht, lassen sich die Ergebnisse für die Fluoride wie folgt zusammenfassen. Die theoretischen Gleichgewichtslagen fallen mit den experimentell bestimmten nicht völlig zusammen, doch sind gewisse Ähnlichkeiten festzustellen, siehe Fig. 2. Erstens zeigt sich, dass die verschiedenen langen $(A - B)$ -Abstände bei den Fluoriden keineswegs die Folge irgendwelcher asymmetrischer Bindungsverhältnisse sein müssen. Unter Berücksichtigung der elektrostatischen Kräfte und einer nichtcoulombschen Abstossung ergibt sich eine Gleichgewichtslage in der $(A - B)_2$ kürzer als $(A - B)_1$ ist. Zum anderen ist sowohl bei den experimentellen als auch bei den berechneten Werten der Verlauf der c/a - und x -Werte in Abhängigkeit von $(A - B)_m$ der gleiche. Mit steigendem $(A - B)_m$, vom MgF_2 bis zum MnF_2 werden c/a und x grösser. Das ist nicht trivial, da c/a und x Verhältniszahlen sind, also mit der Grösse der Elementarzelle nichts zu tun haben. Das bedeutet, dass die Gestalt der Elementarzelle sich mit grösser werdendem $(A - B)_m$ ändert, und zwar bei den theoretischen Werten im gleichen Sinne wie bei den experimentellen. Die Ursache dieser Abhängigkeit ist darin zu suchen, dass mit grösser werdendem $(A - B)_m$ der Einfluss der Abstossungsglieder auf die Gitterenergie U_E kleiner wird und das Maximum von U_E sich daher in Richtung des Sattelpunktes der f_1 -Fläche bewegt. — Die Parallelen zwischen Berechnung und Beobachtung sind umso bemerkenswerter als in die Formel (1) nur ein Parameter eingeht, der für die Kristallstruktur charakteristisch ist, nämlich $r = (A - B)_m$, man aber zwei Parameter aus der Rechnung gewinnen kann, nämlich c/a und x .

Bei den berechneten Gitterenergien fehlt noch der van der Waal'sche Anteil, der ungefähr 20 kcal. ausmachen dürfte (vgl. Harries & Morris, 1959). Wenn man dies berücksichtigt, ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Gitterenergien aus dem Kreisprozess und den berechneten Werten befriedigend. Die grösste prozentuale Abweichung tritt beim NiF_2 mit 4% auf. — Dieses Ergebnis ist jedoch kein Beweis dafür, dass die Bindungskräfte im MgF_2 , MnF_2 , CoF_2 , NiF_2 und ZnF_2 heteropolärer Natur seien. Sicherlich hat man hiermit einen Hinweis darauf gewonnen, dass die Bindungen überwiegend ionogen seien, doch kann man keineswegs ausschliessen, dass eine kovalente Bindung zufällig die gleiche Gleichgewichtslage besitze wie eine heteropolare. — Dass bei den Fluoriden nichtionogene Kräfte auftreten können, beweist die Sonderstellung des FeF_2 . Die Koordination des Fluors um das Eisen im FeF_2 ist mit der Annahme ionogener Kräfte unvereinbar. Die starke Deformation des Koordinationspolyeders des FeF_2 lässt sich nur verstehen, wenn man annimmt, dass hier kovalente Kräfte wirken. Ein Hinweis auf das Vorhandensein nichtionogener Bindungskräfte ist auch beim NiF_2 und CoF_2 gegeben. Wie erwähnt, ergibt sich für die berechneten c/a - und x -Werte eine Abhängigkeit von $(A - B)_m$. Waren die Bindungskräfte der Fluoride überwiegend heteropolär, so müssten auch ihre experimentellen c/a - und x -Werte auf einer Linie in Abhängigkeit von $(A - B)_m$ angeordnet sein. Tatsächlich liegen die Punkte von MgF_2 , ZnF_2 und MnF_2 ungefähr auf einer Geraden und haben von einander die erwarteten Abstände, während ausser dem FeF_2 auch das NiF_2 und das CoF_2 von diesem Schema etwas abweichen, wie ein Vergleich mit den

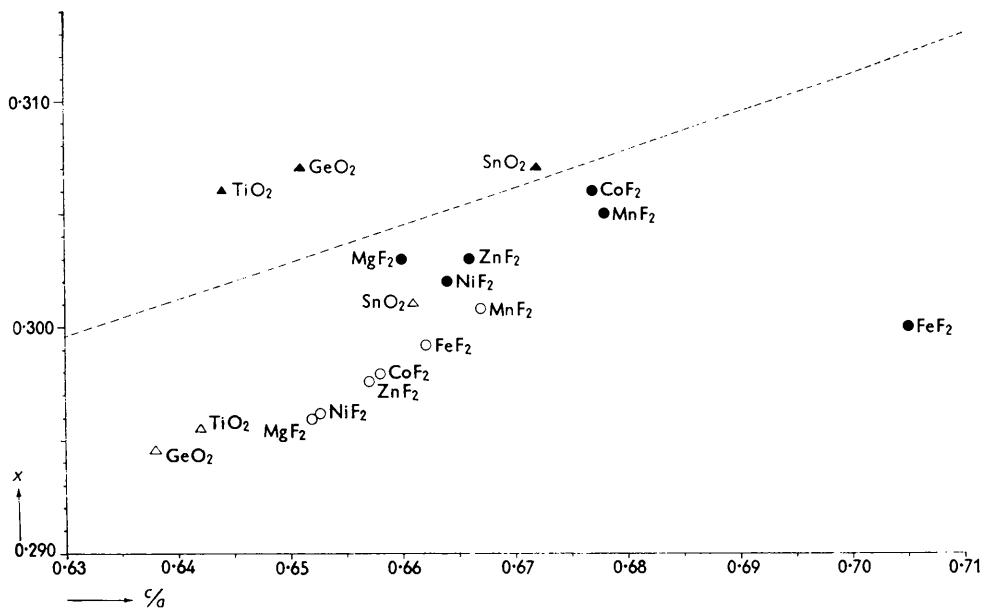


Fig. 2. Die experimentell gefundenen c/a und x -Werte der Fluoride ● und der Oxyde ▲ und die c/a - und x -Werte der berechneten Gleichgewichtslagen der Fluoride ○ und der Oxyde △. Die gestrichelte Kurve entspricht den c/a - und x -Werten, für die $(A - B)_1 = (A - B)_2$ ist. Es ist zu beachten, dass Fig. 2 nur einem Ausschnitt von Fig. 1 entspricht.

berechneten Werten zeigt. Das ist plausibel: das Mg^{2+} weist eine Edelgaskonfiguration auf, das Mn^{2+} hat 5 $3d$ -Elektronen, womit die $3d$ -Schale gerade zur Hälfte aufgefüllt ist, das Zn^{2+} hat eine mit 10 Elektronen vollbesetzte $3d$ -Schale. In diesen drei Fällen sind also Asymmetrien weniger zu erwarten, während sie beim Fe^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} mit 6,7 bzw. 8 $3d$ -Elektronen wahrscheinlich sind.

In Fig. 2 sind auch die experimentellen und die theoretischen c/a - und x -Werte für die Oxyde TiO_2 , GeO_2 und SnO_2 eingetragen. Die Entsprechung zwischen Beobachtung und Berechnung ist viel schlechter als bei den Fluoriden.

1. Die experimentell gesicherte Koordination, $(A - B)_1$ kürzer als $(A - B)_2$, ergibt sich nicht aus der Rechnung. Das elektrostatische Modell zeigt bei den Oxyden die gleiche Verzerrungsrichtung wie bei den Fluoriden.
2. Die Anordnung der c/a - und x -Werte in Abhängigkeit von $(A - B)_m$ ist bei den berechneten Werten anders als bei den experimentell gefundenen (Vertauschung von GeO_2 und TiO_2).
3. Die berechneten Gitterenergien sind bei allen drei Oxyden um etwa 20% kleiner als die experimentellen Gitterenergien nach dem Kreisprozess.

Die untersuchten Oxyde lassen sich also mittels des elektrostatischen Modells nicht beschreiben. Die Bindungs Kräfte müssen demnach mindestens teilweise nichtionogen sein. Ein Ergebnis, welches für den Rutil nicht überrascht, da viele seiner physikalischen Eigenschaften mit einer rein heteropolaren Bindung nicht vereinbar sind, wie man z.B. aus der Zusammenstellung von Grant (1959) ersehen kann.

Der Vergleich der experimentell bestimmten Gestalt des Koordinationsoktaeders, mit der an einem elektrostatischen Modell, unter Berücksichtigung der nicht-coulombschen Abstossungskräfte, gefundenen Gleichgewichtslage für das Koordinationsoktaeder, erlaubt für die einzelnen untersuchten Substanzen des Rutiltyps folgende Schlüsse:

1. Die relativ gute Übereinstimmung von Beobachtung und Berechnung beim MgF_2 , MnF_2 und ZnF_2 ist auffällig und gibt einen Hinweis (aber keinen Beweis) für einen stark heteropolaren Bindungscharakter.

2. Wegen der starken Diskrepanzen zwischen Berechnung und Beobachtung muss beim TiO_2 , GeO_2 , SnO_2 und FeF_2 ein starker Anteil nichtionogener Bindungs Kräfte angenommen werden.
3. Das Resultat für das CoF_2 und das NiF_2 ist nicht eindeutig, doch scheint auch hier ein nichtionogener Bindungsanteil wahrscheinlich zu sein.

Herrn Prof. Zemann schulde ich aufrichtigen Dank für die Anregungen zu dieser Arbeit und während dieser Arbeit. Fräulein M. Binder danke ich für die Durchführung der umfangreichen numerischen Rechnungen.

Literaturverzeichnis

- BAILEY, T. L. (1958). *J. Chem. Phys.* **28**, 792.
 BAUGHAN, E. C. (1954). *Trans. Faraday Soc.* **50**, 322.
 BAUR, W. H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 515.
 BAUR, W. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 488.
 BOLLNOW, O. F. (1925). *Z. Phys.* **33**, 741.
 BORN, M. (1919). *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **21**, 13.
 EWALD, P. P. (1921). *Ann. Phys. Lpz.* [4], **64**, 253.
 FINKELNBURG, W. & HUMBACH, W. (1955). *Naturwiss.* **42**, 35.
 FOWLER, R. H. (1936). *Statistical Mechanics*, 2nd ed., p. 306. Cambridge: University Press.
 GRANT, F. A. (1959). *Rev. Mod. Phys.* **31**, 646.
 HABER, F. (1919). *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **21**, 750.
 HARRIES, H. J. & MORRIS, D. F. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 657.
 HUGGINS, M. L. & SAKAMOTO, Y. (1957). *J. Phys. Soc. Jap.* **12**, 241.
 KUBASCHEWSKI, O. & EVANS, E. L. L. (1958). *Metallurgical Thermochemistry*, 3rd ed. London: Pergamon.
 LENNARD-JONES, J. E. (1925). *Proc. Roy. Soc. A*, **109**, 584.
 LENNARD-JONES, J. E. & DENT, B. M. (1926). *Proc. Roy. Soc. A*, **112**, 230.
 LENNARD-JONES, J. E. & DENT, B. M. (1927a). *Phil. Mag.* [7], **3**, 1204.
 LENNARD-JONES, J. E. & DENT, B. M. (1927b). *Proc. Roy. Soc. A*, **113**, 690.
 LENNARD-JONES, J. E. & TAYLOR, P. A. (1925). *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **109**, 476.
 PAULING, L. (1928). *Z. Kristallogr.* **67**, 377.
 STAMPER, J. G. & BARROW, R. F. (1958). *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1592.
 STOUT, J. W. & REED, A. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5279.