

Über Madelungfaktoren

VON PROF. DR. R. HOPPE

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT GIessen

Herrn Professor Wilhelm Klemm zum 70. Geburtstag

Madelungfaktoren sind einfache, vom Strukturtyp abhängige Zahlen, die in die Berechnung von Gitterenergien und Bildungswärmen aus Ionen aufgebauten Verbindungen (nach dem Born-Haberschen Kreisprozeß) entscheidend eingehen. Jeder Madelungfaktor ist die Summe partieller Madelungfaktoren, welche die Beiträge der einzelnen Ionen zur Gesamtgitterenergie charakterisieren. Diese hängen von der Ladung der Ionen und – deutlich, aber nicht streng – von der Koordinationszahl ab. Jeder Madelungfaktor kann andererseits als Summe von Madelungfaktoren kommensurabler einfach-primitiver AB-Typen dargestellt werden. Diese weisen, was überrascht, untereinander einfache numerische Beziehungen auf und hängen auch mit den partiellen Madelungfaktoren von Zwischengitterplätzen zusammen. – Von besonderem Interesse ist die Kenntnis der Madelungfaktoren parameter-abhängiger Strukturtypen (z. B. Rutil- und Anatase-Typ) als Funktion der strukturbestimmenden Größen. Auch bei Komplexverbindungen und – zunächst unerwartet – bei Nichtmetall-Verbindungen (z. B. XeF_2 , XeF_4 , $XeF_2 \cdot XeF_4$) sind Madelungfaktoren aufschlußreich.

Für manche Fragen nicht nur der anorganischen Chemie ist es notwendig oder aufschlußreich, hinreichend sichere Aussagen über die freie Bildungsenergie unbekannter oder thermochemisch noch nicht untersuchter Verbindungen zu gewinnen. Als Beispiel aus jüngster Zeit sei die Frage nach der thermodynamischen Stabilität der Xenonfluoride^{[1], [2]} angeführt.

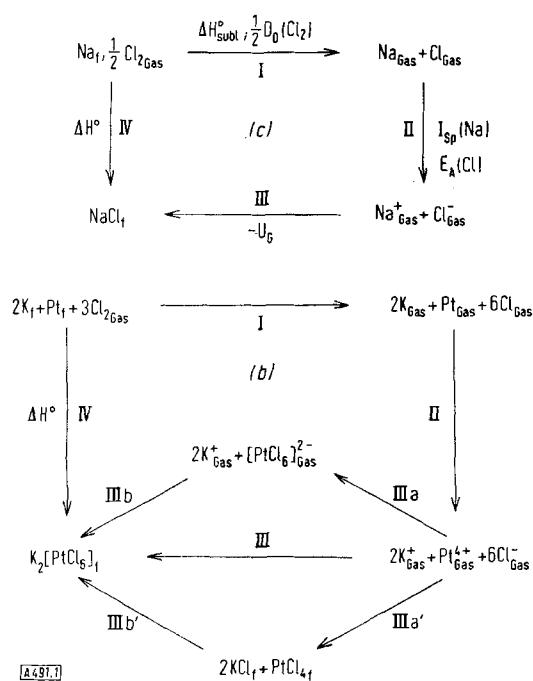


Abb. 1. Born-Haberscher Kreisprozeß, schematisch für NaCl (a) und $K_2[PtCl_6]$ (b).

[1] R. Hoppe, H. Mattauch, K.-M. Rödder u. W. Dähne, Z. anorg. allg. Chem. 324, 214 (1963); N. Bartlett, Endeavour 23, 3 (1964).
 [2] R. Hoppe, Fortschr. chem. Forsch. 5, 213 (1965).

Entropien kann man aus thermochemischen Daten analoger Verbindungen praktisch immer recht genau angeben. Die Berechnung von Bildungsenthalpien ist dagegen auch heute noch schwierig.

Hier bietet der Born-Habersche Kreisprozeß eine wichtige, vom Prinzip her einfache und daher oft angewendete Möglichkeit, Berechnungen der Bildungsenthalpie anzusetzen. Wie Abbildung 1 erkennen läßt, schließt sich an die beiden einfachen Schritte I und II, die Bildung einzelner Gasatome und der isolierten Gasionen, ein komplizierterer dritter an, bei dem alle Ionen zum Kristallverband zusammentreten.

Auch wenn eine Verbindung als weitgehend aus Ionen aufgebaut angesehen werden kann, ist es schwierig, die Bildungsenthalpie ΔH° für Schritt IV hinreichend sicher zu berechnen. Dies hat mehrere Gründe: Zum ersten – und hierauf beruht eine prinzipielle Schwäche des Born-Haberschen Kreisprozesses – wird ΔH° als relativ kleine Differenz oft sehr großer Einzelwerte (Ionisierungsspannung I_{sp} , Elektronenaffinität E_A , Sublimationsenthalpie ΔH_{subl}^0 , Dissoziationsenergie D_o , Gitterenergie U_g) dargestellt, so daß prozentual kleine Einzelfehler zu einem beträchtlichen absoluten Fehler führen können. Zweitens ist die Berechnung der mit Schritt III (vgl. Abb. 1) verknüpften Gitterenergie nicht einfach. Die Gitterenergie kann gemäß Gl. (1) in drei Anteile aufgegliedert werden, wobei N_L

$$U_g = \frac{MF \times f(z_i) \times NL \times e^2}{r_{KA}} + E_{nC} + E_{corr} \quad (1)$$

die Loschmidtsche Zahl, e die Elementarladung, r_{KA} der kürzeste Abstand Kation-Anion und $f(z_i)$ eine Funktion der Ladung der Ionen ist, die bei binären Verbindungen oft explizit angegeben [$f(z_i) = z_1 \times z_2$], bei kom-

plizierteren Verbindungen aber zweckmäßig in den Madelungfaktor MF einbezogen wird. (Der Einfachheit halber führt man solche Betrachtungen für $T = 0^\circ\text{K}$ durch).

Zur Berechnung des ersten Summanden in Gl. (1), des sogenannten „Madelungs-Anteils der Gitterenergie“, muß man den Madelungfaktor kennen. Dieser ist durch Ladung und Lage der Ionen in der Elementarzelle bestimmt; er wird im folgenden bei binären Verbindungen immer auf den kürzesten Abstand Kation-Anion bezogen. Die Berechnung ohne moderne Rechenmaschinen ist unbequem und langwierig; daher sind bislang von nur etwa 50 Strukturtypen (bei denen es sich meist um besonders einfache, oft parameterfreie Strukturen handelt) Madelungfaktoren bekannt geworden (vgl. Zusammenstellung bei [3]).

Das Zusatzglied E_{nC} , die gegenseitige durch nicht-coulombische Kräfte bedingte Bornsche Abstoßung zwischen den Elektronenhüllen berücksichtigend, ist erforderlich, um endliche Gleichgewichtsabstände r_{KA} zu erklären. Der Madelung-Anteil der Gitterenergie allein erreicht seinen „optimalen“ Wert für $r_{KA} = 0$! Weitere Korrekturglieder berücksichtigen die gegenseitige Polarisation der Ionen, die Nullpunktsenergie, durch zusätzliche Bindungskräfte (z.B. Atombindungen innerhalb von Komplexionen) bedingte Anteile der Gitterenergie usw. (vgl. [2, 3]); diese Korrekturglieder sind in Gl. (1) im Glied E_{corr} zusammengefaßt. Wie man der Übersicht bei Waddington [3] entnehmen kann, ist eine befriedigend genaue Berechnung der Gitterenergie mit Gl. (1) zur Zeit nur bei relativ wenigen anorganischen Verbindungen möglich, z. B. bei den Alkalimetall-halogeniden und Erdalkalimetall-chalkogeniden. Neu sind eindrucksvolle Berechnungen der Gitterenergien der höheren Alkalimetalloxide [4].

A. Allgemeiner Teil

I. Madelungfaktor und Gitterenergie

Die Verwendbarkeit der Gleichung (1) zur Berechnung von Bildungsenthalpien hängt entscheidend davon ab, ob man genügend viele Madelungfaktoren kennt und ob man die Unsicherheiten, mit denen die Zusatzglieder E_{nC} und vor allem E_{corr} belastet sind, niedrig genug halten kann. Die Berechnung neuer Madelungfaktoren ist schon aus diesem Grunde wichtig. Das gilt besonders für Fälle, bei denen man den Madelung-Anteil der Gitterenergie allein betrachten darf, beispielsweise wenn man fragt, welche Modifikation einer Verbindung (z.B. TiO_2) unter Normalbedingungen die thermodynamisch stabile ist, oder warum eine parameterabhängige Struktur

[2] M. Born: Atomtheorie des festen Zustandes. Teubner, Leipzig, 1923; Handbuch d. Physik, Springer, Berlin 1927, Bd. 24, S. 420. M. Born u. A. Lande, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. 45, 1048 (1918); M. Born u. A. Lande, Verh. dtsch. physik. Ges. 20, 210 (1918); F. Haber, ibid. 21, 750 (1919); M. F. C. Ladd u. W. H. Lee, Trans. Faraday Soc. 54, 34 (1958); E. Madelung, Physik. Z. 19, 524 (1918).

[3] T. C. Waddington: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Academic Press, New York 1959, Vol. 1, S. 157.

[4] L. A. D'Orazio u. R. H. Wood, J. physic. Chem. 69, 2550 (1965); R. H. Wood u. L. A. D'Orazio, ibid. 69, 2558 (1965); 69, 2562 (1965).

[5] R. Hoppe, Bull. Soc. chim. France 1965, 1115; Chem. Zvesti 19, 172 (1965).

tur [**] (z. B. der Rutiltyp) bestimmte Parameterwerte (z. B. $c/a \approx \sqrt{2}/2$ und $x_O \approx 0,3$) bevorzugt, „benachbarte“ andere dagegen nicht.

Man darf in solchen Fällen oft vereinfachend annehmen, daß die Zusatzglieder E_{nC} und E_{corr} bei „benachbarten“ Modifikationen [**] der gleichen Verbindung praktisch gleich sind, Unterschiede der Bildungsenthalpien dann also im wesentlichen auf Unterschiede im Madelung-Anteil der Gitterenergie zurückzuführen sein sollten. Ähnlich kann argumentiert werden, wenn isotype Verbindungen gleichen Formeltyps, z. B. NaScO_2 , NaYO_2 , NaInO_2 und NaTiO_2 [5] strukturell verglichen und z. B. die Variation von c/a oder der Koordinaten der Sauerstoff-Teilchen diskutiert wird.

II. Partielle Madelungfaktoren

Der Madelungfaktor und damit auch der Madelung-Anteil der Gitterenergie kann, wie schon aus dem Verfahren von Ewald [6] zur Berechnung von Madelungfaktoren implizit hervorgeht, als Summe von Teilbeträgen dargestellt werden, welche den verschiedenen einzelnen Ionen in der Elementarzelle zuzuordnen sind [7]. Wir wollen diese Einzelbeträge partielle Madelungsfaktoren (PMF) nennen [8, 9]. Besetzen in der Verbindung A_mB_n alle A- und alle B-Teilchen jeweils nur eine Punktlage, so gilt Gleichung (2a).

$$\text{MF}(\text{A}_m\text{B}_n) = m \times \text{PMF}(\text{A}) + n \times \text{PMF}(\text{B}) \quad (2a)$$

So gilt z. B. für den NaCl -Typ [O_h^5 – $\text{Fm}3m$, $Z = 4$, mit Na^+ in 4(a) und Cl^- in 4(b)] Gleichung (3)

$$\text{MF}(\text{NaCl}) = \text{PMF}(\text{Na}^+) + \text{PMF}(\text{Cl}^-) \quad (3)$$

und für den CaF_2 -Typ [O_h^5 – $\text{Fm}3m$, $Z = 4$, mit Ca^{2+} in 4(a) und F^- in 8(c)] analog Gleichung (4). Besetzen dagegen die Teilchen A jedoch j verschiedene

$$\text{MF}(\text{CaF}_2) = \text{PMF}(\text{Ca}^{2+}) + 2 \times \text{PMF}(\text{F}^-) \quad (4)$$

Punktlagen (jeweils der Zähligkeit z_j) und die B-Teilchen r verschiedene Punktlagen (jeweils der Zähligkeit z_r), so gilt die allgemeine Beziehung (2b), wobei

$$\text{MF}(\text{A}_m\text{B}_n) = \sum_{j=1}^{j=j} m_j \times \text{PMF}(A_j) + \sum_{r=1}^{r=r} n_r \times \text{PMF}(B_r) \quad (2b)$$

die Faktoren $m_j = z_j/Z$ und $n_r = z_r/Z$ für die „richtigen“ Gewichte der einzelnen PMF-Werte sorgen. Für Mn_2O_3 [T_h^7 – $\text{Ia}3$, $Z = 16$, mit Mn_{I} in Punktlage 8 (a), Mn_{II} in

[*] Eine parameterabhängige Struktur liegt dann vor, wenn entweder die Metrik der Elementarzelle, also z. B. das Achsenverhältnis c/a bei tetragonalen oder hexagonalen Kristallen, oder die Lagekoordinaten der Teilchen in der Elementarzelle verändert werden können, ohne daß die Symmetrie geändert wird.

[**] „Benachbarte“ Modifikationen sind solche, die sich von der beobachteten Struktur nur wenig in den strukturbestimmenden Parametern unterscheiden.

[6] P. P. Ewald, Ann. Physik 64, 253 (1921).

[7] R. Hoppe, Dissertation, Universität Münster, 1954; Z. anorg. allg. Chem. 283, 196 (1956).

[8] R. Hoppe, Habilitationsschrift, Universität Münster, 1958.

[9] H. G. v. Schnering, Habilitationsschrift, Universität Münster, 1963.

Punktlage 24(d) und O in Punktlage 48(e)] erhält man z. B.

$$MF(Mn_2O_3) = \frac{1}{2} PMF(MnI) + \frac{3}{2} PMF(MnII) + 3 PMF(O) \quad (5)$$

Im Gegensatz zu den Madelungfaktoren selbst, die nur eine summarische Aussage über die energetischen Verhältnisse eines Strukturtyps zulassen, geben die partiellen Madelungfaktoren individuelle Auskunft über die potentielle Energie der einzelnen Ionen. Bezuglich der Berechnung solcher PMF vgl. [7–9].

III. Partielle Madelungfaktoren als Strukturargument [9, 10]

Die partiellen Madelungfaktoren der einzelnen Ionen können auch als Strukturargument verwendet werden:

Durch die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen erhält man durch Fouriermethoden recht genaue Aussagen über die Lage der Teilchenschwerpunkte im Kristall, oft mit einem mittleren Fehler von nur $\pm 0,005 \text{ \AA}$. Aber nur in speziellen Fällen kann man über Präzisionsmessungen zu Elektronendichte-Verteilungsfunktionen gelangen, die Schlüsse auf die Art der chemischen Bindung zulassen [10a].

Daher ist es auch heute noch nützlich, bei der Interpretation der (durch die Teilchenlagen nur geometrisch beschriebenen) Kristallstrukturen Begriffe wie Ionenradius, Radiensumme, Radienquotient, Koordinationszahl etc. zu verwenden. Freilich besteht ein bemerkenswerter Gegensatz zwischen diesen meist nicht ganz scharf formulierbaren Größen und der Genauigkeit moderner Strukturbestimmungen. Neben den Versuchen, diese kristallchemischen Grundbegriffe verfeinert zu definieren (vgl. z. B. [11], verdient daher jede neue Möglichkeit Interesse, zusätzliche Informationen aus der Struktureometrie zu erlangen. Eine solche Möglichkeit bieten anscheinend die partiellen Madelungfaktoren:

Dem dreidimensionalen Abbild der Schwerpunktsslagen wird durch die Berechnung der partiellen Madelungfaktoren eine gleichfalls dreidimensionale Beschreibung der Potentiale und der potentiellen Energien der einzelnen Teilchen zur Seite gestellt; dieses zunächst diskontinuierliche „Raster“ von Werten für die partiellen Madelungfaktoren kann durch Berechnung von partiellen Madelungfaktoren für Zwischengitterplätze beliebig verdichtet werden. Bisher hat sich gezeigt, daß auch bei erheblich vom Ionencharakter abweichenden Verbindungen durch Vergleich der PMF-Werte chemisch verwandter Verbindungen (Beispiel: BrF_3 , XeF_4 und XeF_2) ein tieferes Verständnis für das Auftreten bestimmter Strukturen gewonnen wird [11a].

[10] R. Hoppe u. H. G. v. Schnering, unveröffentlicht (1962–1964).
[10a] Vgl. besonders E. Wölfel et al., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 891 (1959); Z. physik. Chem. N.F. 3, 273, 296 (1955); 4, 36, 65 (1955); 10, 98 (1957).

[11] R. Hoppe, 18. IUPAC-Congress, Montreal (Abstracts of Scientific Papers, Seite 73).

[11a] Vgl. z. B. [1a].

Es ist seit langem bekannt, daß man den Born-Haber-schen Kreisprozeß auch bei Verbindungen ansetzen darf, die keineswegs aus Ionen aufgebaut sind. So hat Kapustinskii [12] gezeigt, daß man mit den wohl zuerst von Klemm [13] eingeführten effektiven Madelung-faktoren (vgl. Abschn. A. IX) auch die Gitterenergien nicht aus Ionen aufgebauten Verbindungen mit oft hinreichender Genauigkeit berechnen kann. (Im günstigsten Fall erhält man bei typisch covalenten Verbindungen Gitterenergien mit einem Fehler von etwa $\pm 10 \text{ kcal/Mol}$.)

IV. Madelungfaktoren von AB-Typen mit einfacher-primitiver Elementarzelle [8, 10, 13a]

Zwischen einigen Madelungfaktoren existieren einfache Zusammenhänge [7, 14]; so gilt z. B. die Beziehung (6) [7].

$$MF(CaF_2) = MF(CsCl) + 2 \times MF(ZnS) \quad (6)$$

Trotz gegenteiliger Angaben [15] gibt es für jede Struktur unendlich viele derartige Beziehungen [7, 8], da der Madelungfaktor die Summe aller anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen der Ionen im Kristall repräsentiert, wobei diese Summe auf unendlich viele Weisen in Teilsummen zerlegt werden kann.

Eine besondere Rolle spielen die Madelungfaktoren von AB-Verbindungen mit einfacher-primitiver Elementarzelle (z. B. CsCl-Typ). Man kann nämlich den Madelungfaktor jedes beliebigen Strukturtyps als Summe von Madelungfaktoren einfacher-primitiver (nicht notwendig auch isometrischer) AB-Typen angeben [*]. Dies folgt aus der Tatsache, daß jede Struktur durch Superposition geeignet gewählter, nicht notwendig isometrischer einfacher-primitiver AB-Typen dargestellt werden kann. Die Madelungfaktoren einfacher-primitiver AB-Typen sind daher „Bausteine“ aller anderen Madelungfaktoren; sie werden im folgenden symbolisch mit oMF bezeichnet.

Einfachheitshalber sollen nur Madelungfaktoren einfacher-primitiver AB-Typen mit kubischer Metrik der Elementarzelle diskutiert werden. (Für nicht-kubische einfacher-primitive AB-Typen gelten aber ganz entsprechende Zusammenhänge).

Bei AB-Typen mit einfacher-primitiver Elementarzelle kubischer Metrik sei im folgenden immer die Aufstellung A^+ in 0,0,0 und B^- in x,y,z gewählt und der zugehörige

[12] K. F. Kapustinskii, Z. physik. Chem. B 22, 257 (1933); J. physik. Chem. (russ.) 5, 59 (1943); Acta physicochim. USSR 18, 370 (1943); Quart. Rev. chem. Soc. (London) 10, 283 (1956); A. F. Kapustinskii u. K. B. Yatsimirskii, J. allg. Chem. (russ.) 19, 2191 (1949); 26, 941 (1956).

[13] W. Klemm, Z. physik. Chem. B 12, 1 (1931).

[13a] R. Hoppe u. H. G. v. Schnering, unveröffentlicht (1965).

[14] F. Bertaut, J. Physique Radium, 13, 499 (1952); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 239, 234 (1954); P. Naor, Z. Kristallogr., Kristallgeomtr., Kristallphysik, Kristallchem. 110, 2 (1958).

[15] G. C. Benson, Canad. J. Physics 34, 888 (1956); G. C. Benson u. F. van Zeggeren, J. chem. Physics 26, 1083 (1957).

[*] Die Abmessungen der Elementarzellen dieser AB-Typen brauchen also nicht mit denen des Strukturtyps, dessen Madelungfaktor als Summe dargestellt werden soll, übereinzustimmen.

Madelungfaktor symbolisch mit ${}^{\circ}\text{MF}(x,y,z)_k$ bezeichnet; es ist z.B.

$$\text{MF}(\text{CsCl}) \equiv {}^{\circ}\text{MF}(1/2, 1/2, 1/2)_k.$$

Bezogen auf den kürzesten Abstand A–B liegen die Zahlenwerte dieser Madelungfaktoren alle zwischen 1 (dem „Madelungfaktor“ der gasförmigen Molekel AB) und $\text{MF}(\text{CsCl}) = 1,76267\dots$ (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. ${}^{\circ}\text{MF}(x,y,z)_k$ für einige ausgezeichnete Werte von x,y,z [8].

x	y	z	${}^{\circ}\text{MF}(x,y,z)_k = 2 \times \text{PMF}(x,y,z)_k$
$1/2$	$1/2$	$1/2$	1,7626747730...
$1/2$	$1/2$	$1/4$	1,607425...
$1/2$	$1/2$	0	1,594367...
$1/2$	$1/4$	$1/4$	1,412513...
$1/2$	$1/4$	0	1,388259...
$1/2$	0	0	1,370681...
$1/4$	$1/4$	$1/4$	1,141774...
$1/4$	$1/4$	0	1,08778...
$1/4$	0	0	1,035808...

In Abbildung 2 ist graphisch angegeben, wie sich ${}^{\circ}\text{MF}(x,0,0)$, ${}^{\circ}\text{MF}(x,1/2,0)$, ${}^{\circ}\text{MF}(x,1/2,1/2)$ und ${}^{\circ}\text{MF}(x,x,x)$ im Bereich $0 \leq x \leq 1/2$ jeweils ändern. Man erkennt, daß die Änderungen etwa konform verlaufen. Typisch ist jeweils der schnelle Abfall vom Maximum. Die Madelungfaktoren einfacher primitiver A⁺B⁻-Typen nicht-kubischer Metrik sind alle ebenfalls kleiner als 1,76267..., unterschreiten jedoch zuweilen den Wert 1,0 und können auch negativ werden (vgl. Abschn. X).

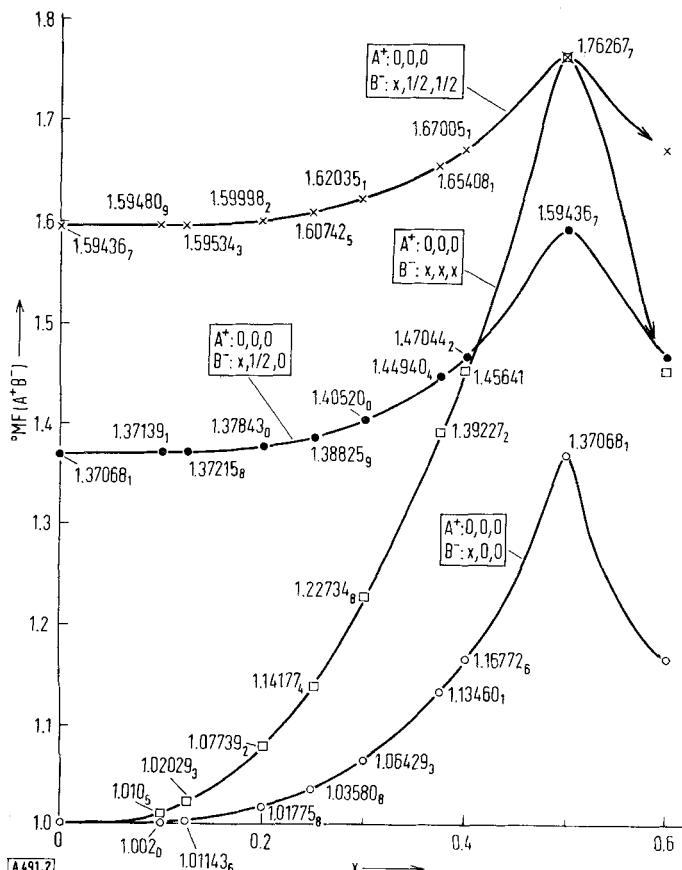


Abb. 2. Madelungfaktoren ${}^{\circ}\text{MF}$ kubischer AB-Typen mit einfach primitiver Elementarzelle [Aufstellung A⁺ in: (0,0,0) und B⁻ in: (x,y,z)].

V. Partielle Madelungfaktoren einfacher-primitiver AB-Typen

Einfach-primitive AB-Typen haben, unabhängig von ihrer Metrik, immer kommutative Teilgitter^[17]. Daher sind hier die partiellen Madelungfaktoren von A⁺ und B⁻ dem Zahlenwert nach gleich und jeweils gleich der Hälfte des Madelungfaktors. Der Zahlenwert von $\text{PMF}(x,y,z)_k$ liegt bei diesen Strukturen für einwertige Ionen zwischen 0,5 und 0,88... (vgl. Tab. 1). Es gibt ferner nicht-primitive AB-Strukturen, die ebenfalls kommutative Teilgitter haben, z.B. den Kochsalz-, den Zinkblende- und den Wurtzit-Typ. Auch bei ihnen sind die partiellen Madelungfaktoren der A⁺- und B⁻-Teilchen gleich groß und je gleich der Hälfte des Madelungfaktors. Ein wichtiges Beispiel einfacher AB-Typen mit nicht-kommunitativen Teilgittern bietet der NiAs-Typ. Hier ist der von Zemann berechnete^[16] Madelungfaktor nicht einfacher Ausdruck der partiellen Madelungfaktoren von A⁺ bzw. B⁻; diese sind vielmehr verschieden groß^[*].

Die partiellen Madelungfaktoren mehrwertiger Ionen in einfacher-primitiven AB-Typen sind um den Faktor z_i^2 größer als die einwertiger Ionen im gleichen Typ (z_i = Ladungszahl des betreffenden Ions).

VI. Zusammenhänge zwischen Madelungfaktoren einfacher-primitiver AB-Typen^[17]

Alle Madelungfaktoren komplizierterer Strukturtypen können (vgl. Abschn. IV) aus den Madelungfaktoren einfacher-primitiver Strukturtypen gleicher Metrik additiv zusammengesetzt werden. Es ist daher vermutet worden, daß die Madelungfaktoren primitiver AB-Typen untereinander keine Zusammenhänge aufweisen würden^[8] („independente“ Madelungfaktoren); dies trifft jedoch nicht zu^[17].

Man kann nämlich jede einfacher-primitive AB-Struktur, unabhängig von Metrik und Symmetrie der Elementarzelle, durch Vervielfachung einer oder zweier oder aller drei Hauptachsen durch eine nicht-primitive Pseudozelle beschreiben und den hierdurch naturgemäß nicht geänderten Madelungfaktor als Summe der Madelungfaktoren anderer einfacher-primitiver AB-Typen ausdrücken. Nimmt man das m-fache der a-, das n-fache der b- und das p-fache der c-Achse der primitiven Elementarzelle als Basis der nicht-primitiven Pseudozelle, so gilt die Beziehung (7).

$${}^{\circ}\text{MF}(X,y,z) = \sum_{r=0}^{m-1} \sum_{s=0}^{n-1} \sum_{t=0}^{p-1} \alpha_{rst} {}^{\circ}\text{MF}\left(\frac{x+r}{m}, \frac{y+s}{n}, \frac{z+t}{p}\right) - \sum_{r'=0}^{m'-1} \sum_{s'=0}^{n'-1} \sum_{t'=0}^{p'-1} \alpha_{r's't'} {}^{\circ}\text{MF}\left(\frac{r'}{m}, \frac{s'}{n}, \frac{t'}{p}\right) \quad (7)$$

Dabei darf, was durch den Strich bei Σ' und r' , s' , t' vermerkt ist, nicht gleichzeitig gelten: $r' = s' = t' = 0$. Die Faktoren α_{rst} und $\alpha_{r's't'}$ sind einfache, aus der Strukturgeometrie

[16] J. Zemann, Acta crystallogr. 11, 55 (1958).

[*] Diese Werte wurden kürzlich als Funktion von c/a berechnet [13a].

[17] R. Hoppe, unveröffentlichte Ergebnisse.

folgende Zahlen für das Gewicht und die Normierung der in die Summe eingehenden MF .

Beschreibt man beispielsweise die CsCl-Struktur durch das Achtfache der primitiven Zelle, so erhält man die Beziehung (8):

$$\begin{aligned} \text{MF}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_k &= \frac{16}{3} \times \text{MF}\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)_k \\ &- \sqrt[3]{1} \times \text{MF}\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)_k - \sqrt[3]{2} \times \text{MF}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)_k \end{aligned} \quad (8)$$

Diese ganz unerwarteten und überraschenden Beziehungen zwischen den Madelungfaktoren einfach-primitiver AB-Typen, die naturgemäß unabhängig von Metrik und Symmetrie in jedem Fall vorhanden sind, deuten an, daß man zur Zeit von einem tieferen Verständnis der Madelungfaktoren noch weit entfernt ist. Sie lassen auch vermuten, daß weitere numerische Beziehungen zwischen den Madelungfaktoren einfach-primitiver AB-Typen mit isometrischen Elementarzellen existieren.

VII. Zusammenhänge zwischen partiellen Madelungfaktoren von primitiven AB-Typen und von Zwischengitterplätzen [17]

Nimmt man an, daß im unendlich ausgedehnten Kristall einer primitiven AB-Struktur nur ein einziger Zwischengitterplatz durch ein zusätzliches Ion besetzt ist, so kann man den partiellen Madelungfaktor dieses Ions als Summe partieller Madelungfaktoren einfach-primitiver AB-Typen angeben und hieraus auf die Energie von Zwischengitterplätzen schließen; Fehlstellen können bei dieser Rechnung (durch Zusatzglieder) ebenfalls berücksichtigt werden.

Der partielle Madelungsfaktor eines Kations X^+ beispielsweise beträgt, wenn es im CsCl-Typ (A^+ in 0,0,0 und B^- in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) die Lage $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ in einer (ausgezeichneten) Elementarzelle des Gesamtkristalls einnimmt,

$$\begin{aligned} \text{PMF}(A_{Zw.G.Pt}^+) &= \text{PMF}\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right) \\ &- \frac{\sqrt{2}}{2} \times \text{PMF}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) = 0,2432946 \end{aligned} \quad (9)$$

VIII. Reduzierte partielle Madelungfaktoren [19]

Betrachtet man isotope Verbindungen gleichen Formeltyps, aber unterschiedlicher Wertigkeitsstufen (z.B. Cu^+Cl^- , $\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-}$, $\text{Ga}^{3+}\text{P}^{3-}$), so verhalten sich die partiellen Madelungfaktoren der „Kationen“ wie die Quadrate z_i^2 ihrer Wertigkeiten, falls man den Wertigkeitsfaktor $f(z_i)$ aus Gl. (1) mit in den Madelungfaktor einbezieht. Analoge Beziehungen gelten für kompliziertere Strukturtypen. Es ist daher zweckmäßig, außer den partiellen Madelungfaktoren $\text{PMF}(A^{m+})$ und $\text{PMF}(B^{n-})$ die durch z_i^2 geteilten Werte

$$*\text{PMF}(A^{m+}) \equiv \frac{\text{PMF}(A^{m+})}{m^2} \quad \text{und} \quad *\text{PMF}(B^{n-}) \equiv \frac{\text{PMF}(B^{n-})}{n^2}$$

zu diskutieren. Diese Größen sollen reduzierte partielle Madelungfaktoren [10, 18] genannt werden. Sie ermöglichen den Vergleich der Potentialverhältnisse in Verbindungen verschiedenen Formeltyps und verschiedener Ionenladung.

[18] D. H. Templeton, J. chem. Physics 21, 2097 (1953); 23, 1826 (1955).

Die Zahlenwerte für die reduzierten partiellen Madelungfaktoren hängen deutlich von den besonderen Eigenheiten der Kristallstrukturen ab und sind leider keineswegs konstant. Tabelle 2 enthält einige charakteristische Angaben. Ferner kann man aus Abbildung 3 am Beispiel der reduzierten partiellen Madelungfaktoren von Kationen die Abhängigkeit dieser Größen von Koordinationszahl und Ionenladung in etwa ersehen.

Tabelle 2. Reduzierte partielle Madelungfaktoren *PMF der Kationen einiger typischer binärer Kristallstrukturen.

Ion	Verbindung	Typ	*PMF(A^{n+})
Na^+	NaCl	NaCl	0,874...
Ca^{2+}	CaF_2	CaF_2	0,819...
Bi^{3+}	BiF_3	Li_3Bi	0,797...
Sc^{3+}	ScF_3	ReO_3	0,685...
Sn^{4+}	SnF_4	SnF_4	0,657...
A^{4+}	AB_4	8 B in: 0,0,0	0,701...
	2 A in: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0,0$	
	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	$0, \frac{1}{2}, 0$	
		$0,0, \frac{1}{2}$	
		$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	
		$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	
		$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
		$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
Nb^{5+}	NbCl_5	NbCl_5	0,551...

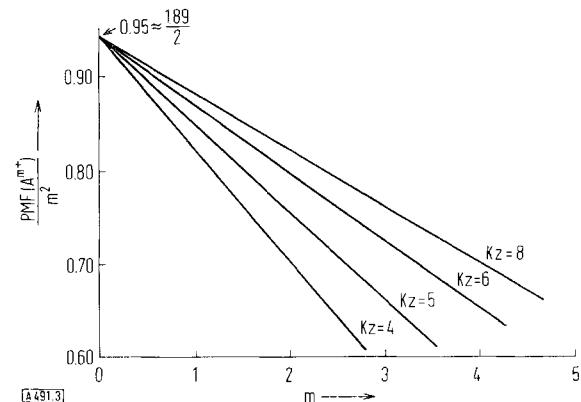


Abb. 3. Maximalwerte für reduzierte partielle Madelungfaktoren [13a] von Kationen als Funktion der Ladungs-(m) und Koordinationszahl (KZ).

Die aus Abbildung 3 abzulesenden Werte der reduzierten partiellen Madelungfaktoren sind Maximalwerte; Realstrukturen weisen meist niedrigere Werte auf. Bezüglich der „Koordinationszahl“ in solchen Fällen vgl. Abschn. IX.

IX. Der Madelungfaktor als Funktion strukturbestimmender Größen wie Zusammensetzung und Koordinationszahl

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Madelungsfaktoren abzuschätzen. Als erster hat Klemm [13], indem er für die Gitterenergie vereinfachend den Ansatz (10) machte,

$$-U_g(\text{exp}) = \frac{a' \times N_L \times e^2}{r_{KA}} \quad (10)$$

eine Art „effektive“ Madelungkonstante a' eingeführt und gezeigt, daß diese für chemisch vergleichbare Verbindungen analoger Zusammensetzung jeweils praktisch konstant, im übrigen deutlich vom Formeltyp, aber auch von den Bindungsverhältnissen abhängig ist. (Die Zu-

satzglieder E_{nC} und E_{corr} der Gleichung (1) stecken hier in a' .

Kapustinskii^[12] hat dann gezeigt, daß für zahlreiche Verbindungen die Gitterenergie aus der Beziehung (11)

$$U_g = \frac{287,2 \times Z \times z_A \times z_B}{r_{KA}} [1 - \frac{0,345}{r_{KA}}] [\text{kcal/Mol}] \quad (11)$$

mit oft guter Genauigkeit berechnet werden kann. (z_A und z_B bezeichnen die Ionenladungen von A und B, Z ist die Zahl der Atome pro Formeleinheit.) Er setzt dabei den Madelungfaktor als unabhängig von den Koordinationszahlen der Teilchen A und B der binären Verbindung A_mB_n an, denn Gl. (11) liegt Gl. (12) zugrunde. Dabei überrascht, daß man – entgegen den Berechnungen, die für jeden Strukturtyp einen anderen Madelungfaktor liefern – für alle möglichen AB-Verbindungen $MF(NaCl)$ einsetzen darf. Für andere binäre Strukturtypen erhält man durch einfache Umrechnung nach Gl. (12)

$$MF(A_mB_n) = \frac{z_A \times z_B \times Z \times \text{const.}}{2} \equiv \frac{z_A \times z_B \times Z \times MF(NaCl)}{2} \quad (12)$$

effektive Madelungfaktoren, die ihrerseits nur von der stöchiometrischen Zusammensetzung, vom Formeltyp also, und nicht von speziellen Strukturverhältnissen, abhängen sollen! Dies ist wie folgt zu erklären: Zum einen ist bei binären Verbindungen

$$z_A \times z_B \times Z \equiv \sum z_i^2 \quad (13)$$

Kapustinskii setzt also nach Gl. (11) und (12):

$$MF(A_mB_n) = \sum z_i^2 \times \frac{MF(NaCl)}{2} = \sum z_i^2 \times PMF(Na^{+}_{NaCl}) \quad (14)$$

Man erkennt, daß hier implizit – was *Kapustinskii* offensichtlich nicht bemerkt hat – bereits die Darstellung beliebiger Madelungfaktoren als Summe partieller Madelungfaktoren verwendet wird^[10].

Zum anderen nimmt *Kapustinskii* an, daß (auch in Gl. (11) wird der kürzeste Abstand Kation-Anion r_{KA} für die Koordinationszahl 6 angenommen) alle Verbindungen als „NaCl-Derivate“ betrachtet werden können – eine Auffassung, die sich gelegentlich auch bei anderen Autoren findet (vgl. z. B. ^[19]).

Zum Verständnis dieser auf den ersten Blick kühn erscheinenden Vereinfachung ist zu berücksichtigen, daß jede Abweichung in der Realstruktur von der Koordinationszahl 6 häufig zu niedrigeren Koordinationszahlen, fast immer zu niedrigeren partiellen Madelungfaktoren und damit zu kleineren Madelung-Anteilen der Gitterenergie führt. Eine derartige Abweichung kann aber nur auftreten, wenn zusätzliche (z. B. covalente) Bindungen dafür sorgen, daß der Verlust am Madelung-Anteil der Gitterenergie anderweitig überkompensiert wird. Ist die Überkompensation vergleichsweise knapp, so ist die Kapustinskische Gleichung (14) zwanglos anwendbar, und zwar auch für Verbindungen, die sicher nicht mehr überwiegend als aus Ionen aufgebaut anzusehen sind. Treten höhere Koordinationszahlen als 6 auf, so ist, wie der Vergleich der Madelungfaktoren vom NaCl- und CsCl-Typ zeigt, wiederum die Änderung des Madelung-Anteils der Gitterenergie vergleichsweise gering. Es kommt hinzu, daß der kürzeste Abstand d_{KA} ebenfalls von der Koordinationszahl abhängt und sich stets im gleichen Sinn wie der Madelungsfaktor ändert; Änderungen des Madelungsfaktors werden hierdurch quasi „in sich“ partiell ausgeglichen.

Will man jedoch nicht nach Gleichung (11) Gitterenergien berechnen, sondern nach Gleichung (12) Madelungfaktoren abschätzen so ist es für binäre Verbindungen günstiger^[7], die Beziehung (15) zu verwenden,

$$MF(A_mB_n) = \frac{1}{2} \times \sum z_i^2 \times \beta \quad (15)$$

wobei statt $\beta = MF(NaCl)$ genauer

$$\beta \leftarrow (\beta/p)^2 = 1,81 \quad (16)$$

zu setzen ist; hierbei bedeutet p die „mittlere“ Koordinationszahl von A und B (beim CaF₂-Typ also $\frac{1}{2}(8 + 2 \times 4) = 5,33$).

Später hat *Templeton*^[18] ebenfalls versucht, Madelungfaktoren binärer Strukturtypen als Funktion der Koordinationszahl darzustellen und die empirische Beziehung (17) verwendet, in der die Größe p_b das gewogene harmonische Mittel der Koordinationszahlen der Komponenten A und B bedeutet. Vermutlich

$$MF = 1,89 - 1/p_b \quad (17)$$

hängt der gemeinsame Schnittpunkt aller Geraden in Abbildung 3 bei 1,89/2 mit Gleichung (17) eng zusammen. Die Näherungsformeln von *Hoppe* [Gl. (15)] und *Templeton* sind praktisch gleichwertig, wie die Beispiele in Tabelle 3 zeigen.

Tabelle 3. Abgeschätzte Madelungfaktoren MF für den CsCl-, NaCl- und ZnS-Typ.

	Hoppe [7]	Templeton [18]	exakt
CsCl	1,761	1,765	1,7626...
NaCl	1,727	1,723	1,7475...
Zn ⁺ S ⁻	1,638	1,640	1,6380...

Ein strenger Zusammenhang zwischen Madelungfaktor und Koordinationszahl existiert jedoch sicher nicht! Eine solche funktionale Abhängigkeit besteht nicht einmal bei den Madelungfaktoren °MF einfach-primitiver AB-Strukturen. Dies hängt damit zusammen, daß der naive Begriff der Koordinationszahl benutzt wird, d. h. üblicherweise zählt man bei Verbindungen, die als aus Ionen aufgebaut angesehen werden, hierbei die Zahl der nächsten Nachbarn (entgegengesetzter Ladung). In den partiellen Madelungfaktoren, als deren Summe sich jeder Madelungfaktor darstellen läßt, sind dagegen die Wechselwirkungen eines Ions mit allen noch so weit entfernten „Nachbarn“ – auch solchen gleicher Ladung – zusammengefaßt.

Es kommt hinzu, daß bei etwas komplizierteren Strukturen schon bei der Abzählung der „nächsten“ Nachbarn nicht ganz willkürlich verfahren werden kann (z. B. bei Strukturen vom NaSi-Typ^[20]). – Zur Erläuterung sind in Abb. 4 einfache AB-Strukturtypen mit (naiv gezählt!) gleicher Koordinationszahl mit zugehörigem Madelungfaktor angegeben^[17]. Man erkennt den

[19] T. C. Waddington, Trans. Faraday Soc. 56, 305 (1960).

[20] W. Klemm, J. Witte u. H. G. v. Schnerring, Z. anorg. allg. Chem. 327, 260 (1964).

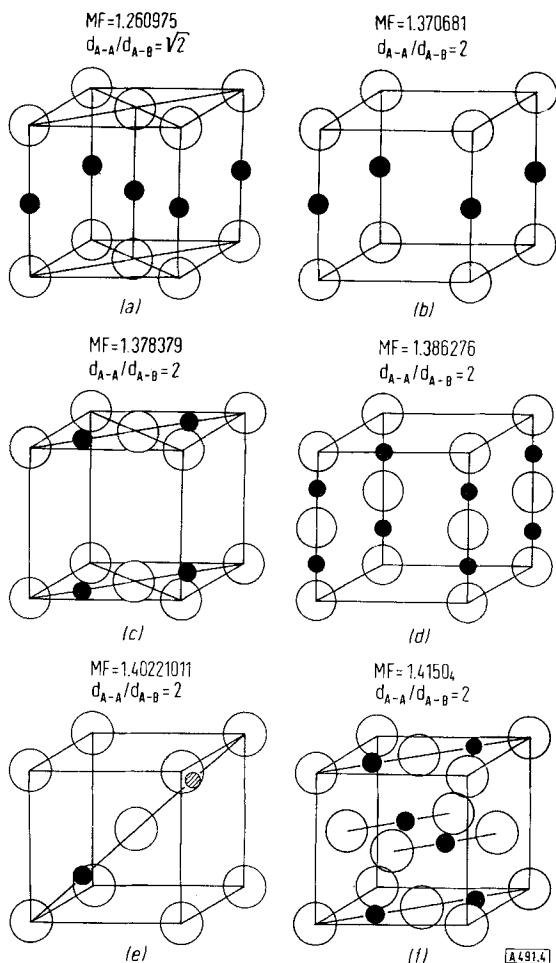


Abb. 4. Einfache AB-Strukturen mit „naiv“ gleicher Koordinationszahl und zugehörige Madelungfaktoren. (Größe der Teilchen willkürlich gezeichnet.)

Einfluß, den die Anordnung der A- und B-Teilgitter zueinander auf den Madelungfaktor hat. Aus Abbildung 5 ersieht man, wie sich die Art der A- und B-Teilgitter (in Abhängigkeit von der Koordinationszahl) auf den Madelungfaktor auswirkt (vgl. auch Tabelle 4).

Wenn man im Einzelfall doch Madelungfaktoren abschätzen, oder aus berechneten partiellen Madelungfaktoren auf „effektive Koordinationszahlen“ schließen

Tabelle 4. Madelungfaktoren einiger einfacher AB-Typen kubischer Metrik.

KZ	kubisch primitive	kubisch raumzentrierte	kubisch flächenzentrierte
	Teilgitter beginnen in:		
2	A ⁺ : 0, 0, 0 B ⁻ : 1/2, 0, 0 MF=1,37068...	0, 0, 0 1/4, 1/4, 1/4 MF=1,40221...	0, 0, 0 1/4, 1/4, 0 MF=1,41504...
3		A ⁺ : 0, 0, 0 B ⁻ : 1/2, 1/8, 1/8 MF=1,56968...	
4	A ⁺ : 0, 0, 0 B ⁻ : 1/2, 1/2, 0 MF=1,59436		0, 0, 0 1/4, 1/4, 1/4 MF=1,63804...
6			A ⁺ : 0, 0, 0 B ⁻ : 1/2, 0, 0 MF=1,74755...
8	A ⁺ : 0, 0, 0 B ⁻ : 1/2, 1/2, 1/2 MF=1,76267...		

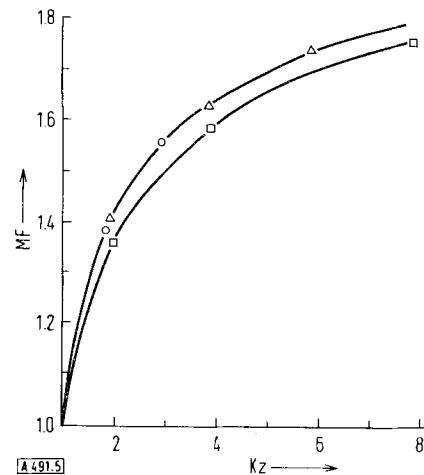


Abb. 5. Madelungfaktor und „naiv“ Koordinationszahl bei einigen einfachen AB-Typen kubischer Metrik mit kommutativen Teilgittern. Primitives (□), flächenzentriertes (△), raumzentrierte (○) Teilgitter.

will, so werden immer Schwierigkeiten auftreten, denn man kann den scharf definierten Madelungfaktor nicht mit dem nützlichen, aber wenig exakten Begriff „Koordinationszahl“ zwanglos verbinden.

Solche Abschätzungen erfolgen am besten nach Gleichung (18), wobei *PMF_i den reduzierten partiellen Madelungfaktor

$$MF = \sum z_i^2 \cdot p_i \cdot *PMF_i \quad (18)$$

und z_i die Ladung bedeuten; p_i entspricht dem m_j oder n_r von Gl. (2b); summiert wird wie in Gl. (2b). Die *PMF_i-Werte entnimmt man vergleichbaren Strukturen oder graphischen Auftragungen wie in Abbildung 7.

B. Spezieller Teil

Die Kenntnis des Madelungfaktors eines Strukturtyps ist für die Diskussion von Bildungsenthalpien von Interesse. Allgemeineren Wert gewinnt ein Madelungfaktor aber erst im Zusammenhang mit anderen: Eine „beobachtete“ Kristallstruktur ist ja nur eine von vielen, denn zahlreiche an sich mögliche, aber nicht realisierte oder noch nicht gefundene Strukturen (z.B. thermodynamisch instabiler Modifikationen) „umgeben“ die gefundene Struktur.

In diesem Zusammenhang interessiert besonders, wie sich der Madelungfaktor eines Strukturtyps ändert,

- wenn kleinere oder größere Änderungen der Metrik und (oder) Symmetrie der Elementarzelle eintreten, ohne daß sich die auf die jeweils neuen Hauptachsen bezogenen Koordinatenwerte der Teilchen ändern, wenn also homogene affine Transformationen der Elementarzelle erfolgen,
- wenn ohne Änderung der Metrik der Elementarzelle bei parameterabhängigen Strukturtypen Variationen der Teilchen-Koordinaten eintreten oder
- wenn gleichzeitig Veränderungen nach 1. und 2. vorliegen.

Im folgenden werden daher nicht nur Einzelwerte von Madelungfaktoren, sondern vor allem deren Abhängigkeit von den erwähnten Variablen besprochen.

I. Madelungfaktoren von AB-Typen [10,17]

Bei homogenen affinen Transformationen ändern sich die Längen der Hauptachsen und die von ihnen eingeschlossenen Winkel. Die folgenden Beispiele sind der Einfachheit halber auf spezielle Transformationen, bei denen die Winkel unverändert bleiben und Variationen der Hauptachsen durch eine Zahl (Achsenverhältnis c/a) beschreibbar sind, beschränkt.

1. Änderungen von Madelungfaktoren bei tetragonaler Stauchung oder Dehnung der Elementarzelle kubischer Metrik [8]

Zunächst gilt hier allgemein, wie für jede beliebige Struktur:

Ein Strukturtyp mit endlichem Madelungfaktor gibt bei jeder affinen Transformation der Elementarzelle eine neue Struktur, deren Madelungsfaktor ebenfalls endlich ist, wenn der kürzeste Abstand d_{A-B} kürzer als die kürzesten Abstände d_{A-A} und d_{B-B} bleibt. Der Madelungsfaktor geht gegen $-\infty$, wenn das Verhältnis der Abstände, d_{A-A}/d_{A-B} oder d_{B-B}/d_{A-B} , gegen Null geht. Voraussetzung ist, daß der Madelungsfaktor jeweils auf den kürzesten Abstand d_{A-B} bezogen wird.

Tabelle 5. Änderungen der Madelungfaktoren MF einiger kubischer AB-Strukturen bei tetragonalen affinen Transformationen der Elementarzelle [8]. A⁺ in: 0,0,0; B⁻ in: x,y,z [8].

x,y,z	0	$1/2$	1	2	∞
0,0,1/2	1,386...	1,386...	1,770...	0,774...	$-\infty$
1/2,0,0	$-\infty$	1,127...	1,370...	1,378...	
1/2,1/2,0	$-\infty$	1,095...	1,594...	1,615...	1,615...
1/2,1/2,1/2	$-\infty$	1,158...	1,762...	0,911...	$-\infty$
1/2,0,1/2	$-\infty$	1,244...	1,594...	0,848...	$-\infty$
1/4,1/4,0	$-\infty$	0,934...	1,087...		
1/4,0,0	$-\infty$	0,971...	1,035...		

Tabelle 5 enthält typische Beispiele von Madelungfaktoren einiger AB-Strukturen mit einfacher-primitiver Elementarzelle, die durch tetragonale Stauchung oder Dehnung aus Elementarzellen kubischer Metrik hervorgehen. Typisch ist, daß der Madelungsfaktor des CsCl-Typs bei Dehnung oder Stauchung schnell abnimmt und gegen $-\infty$ geht. Der Madelungsfaktor der NaCl-Struktur bleibt dagegen endlich, wie Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6. Der Madelungfaktor (NaCl) bei tetragonalen affinen Transformationen der Elementarzelle [8].

c/a	MF
0	1,3862...
1	1,7475...
∞	1,615...

2. Änderung von Madelungfaktoren bei hexagonaler Stauchung oder Dehnung der Elementarzelle kubischer Metrik [10]

Die CsCl- und die NaCl-Struktur, bei kubischer Aufstellung grundverschieden, erweisen sich bei hexagonaler Aufstellung als affin transformiert (vgl. Tab. 7).

Tabelle 7. NaCl- und CsCl-Typ als affin Transformierte der gleichen Struktur. (Die Buchstaben A,a,B,b,C,c bezeichnen die Lagen der Teilchen mit den angegebenen Koordinaten. Die Kationen-Plätze sind mit großen und die Anionen-Plätze mit kleinen Buchstaben markiert).

z		
1	o o o o o o A	A (und a): 0,0,z
$5/6$	+ + + + + + b	B (und b): $1/2,2/3,z$
$4/6$	o o o o o o C	C (und c): $2/3,1/3,z$
$3/6$	+ + + + + + a	$c/a = \sqrt[3]{6}^1$: NaCl-Typ
$2/6$	o o o o o o B	$c/a = \sqrt[3]{3/2}^1$: CsCl-Typ
$1/6$	+ + + + + + c	
0	o o o o o o A	

Nun ändert sich die naive Koordinationszahl beim Übergang vom CsCl-Typ ($c/a = \sqrt[3]{6}/2$) zum NaCl-Typ ($c/a = \sqrt[3]{6}$) kontinuierlich von 8 auf 6. Bestünde ein direkter Zusammenhang zwischen naiver Koordinationszahl und Madelungsfaktor, so müßte sich auch der Madelungsfaktor gleichsinnig mit der Koordinationszahl ändern, also zwischen den angegebenen Werten von c/a müßte $\partial(MF)/\partial(c/a) \neq 0$ sein. Wie Abbildung 6 zeigt, ist dies nicht der Fall: Die beiden Madelungfaktoren MF(CsCl) und MF(NaCl) sind durch ein Minimum getrennt.

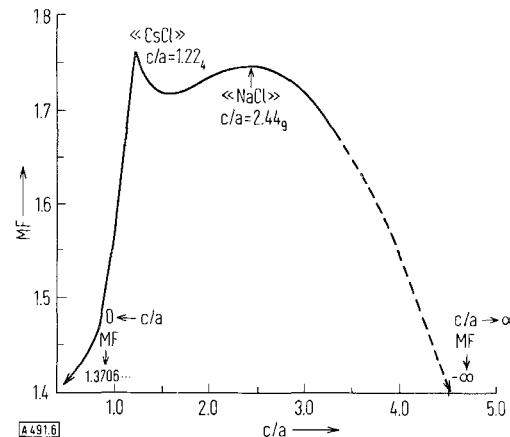


Abb. 6. Abhängigkeit der Madelungfaktoren des CsCl- und NaCl-Typs vom Verhältnis c/a bei hexagonaler Aufstellung [10].

Für die Änderung dieser Madelungfaktoren ist ferner wichtig, daß die kürzeste Entfernung d_{A-B} im CsCl-Typ bei hexagonaler Dehnung längs [0,0,1] für zwei (bei analoger Stauchung für sechs) der ursprünglich acht gleich weit entfernten Nachbarn schnell zunimmt. Der steile Abfall von MF(CsCl) zu kleineren wie größeren c/a -Werten hängt hiermit unmittelbar zusammen. Umgekehrt ist der vergleichsweise geringe Abfall beim MF(NaCl) beiderseits von $c/a = \sqrt[3]{6}$ dadurch bedingt, daß die sechs nächsten Nachbarn nicht in ungleichwertige Gruppen aufspalten.

Mit den charakteristischen Änderungen der Madelungfaktoren dieser beiden wichtigen binären Strukturtypen hängt u.a. zusammen, daß bei ternären Verbindungen (Doppeloxiden und Doppelfluoriden) zwar zahlreiche Vertreter von Varianten des NaCl-Typs, vor allem der wichtige α -NaFeO₂-Typ, bekannt sind, entsprechende Varianten des CsCl-Typs aber noch nicht gefunden wurden [5].

Auch der Zinkblende-Typ, bei dem die A- und B-Teilgitter gemäß Tabelle 8 etwas anders verknüpft sind, gehört hierher. Der Madelungfaktor MF(ZnS) nimmt hier monoton beiderseits des ausgezeichneten Wertes $c/a = \sqrt{8/3}$ ab und nähert sich für $c/a \rightarrow 0$ dem Grenzwert 1, für $c/a = \infty$ dem Grenzwert $-\infty$ (vgl. Abb. 7).

Tabelle 8. Schematische Darstellung der ZnS-Struktur.
(Zur Zeichenerklärung siehe Tabelle 7).

z			
1	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ A	A (und a): 0, 0, z	
11/12	+++ + + + + + + + c	B (und b): $1/3, 2/3, z$	
8/12	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ C	C (und c): $2/3, 1/3, z$	
7/12	+++ + + + + + + + b	$c/a = \sqrt{6}$: Zinkblende-Typ	
4/12	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ B		
3/12	+++ + + + + + + + a		
0	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ A		

Tabelle 9. Schematische Darstellung der ZnO-Struktur.
(Zur Zeichenerklärung siehe Tabelle 7).

z			
1	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ A	A (und a): 0, 0, z	
7/8	+++ + + + + + + + b	B (und b): $1/3, 2/3, z$	
4/8	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ B		
3/8	+++ + + + + + + + a	$c/a = \sqrt{8/3}$: Idealer ZnO-Typ	
0	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ A		

Die Abhängigkeit des Madelungfaktors des Wurtzit-Typs von c/a ist ganz ähnlich, obwohl hier nach Tabelle 9 hexagonal-dichteste Abfolgen der A- und B-Teilchen vorliegen.

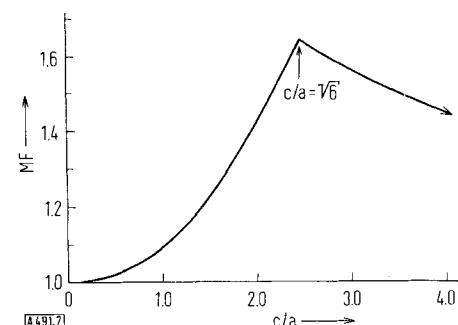


Abb. 7. Abhängigkeit des Madelungfaktors des Zinkblendetyps vom Verhältnis c/a bei hexagonaler Aufstellung.

Als Beispiel einer AB-Struktur mit nicht-kommutativen Teilgittern sei der NiAs-Typ erwähnt (vgl. dazu Tab. 10), dessen Madelungfaktor nach Abb. 8 ebenfalls ein Maximum durchläuft [16] und sowohl für $c/a \rightarrow 0$ wie für $c/a \rightarrow \infty$ gegen $-\infty$ geht.

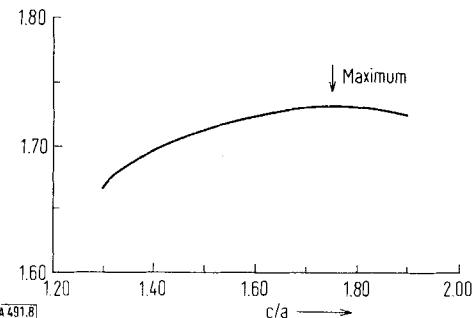


Abb. 8. Abhängigkeit des Madelungfaktors des NiAs-Typs (mit nicht kommutativen Teilgittern) vom Verhältnis c/a [16].

Tabelle 10. Schematische Darstellung der NiAs-Struktur.
(Ni: c; As: A,B; Zur Zeichenerklärung siehe Tabelle 7).

z			
1	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ A	A: 0, 0, z	
3/4	+++ + + + + + + + c	B: $1/3, 2/3, z$	
1/2	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ B	c: $2/3, 1/3, z$	
1/4	+++ + + + + + + + c		
0	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ A		

II. Madelungfaktoren komplizierter Strukturtypen

Neu berechnete Madelungfaktoren wichtiger Strukturtypen sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

1. Der Madelungfaktor der Rutil-Struktur

Im Rutiltyp AB_2 hat jedes Kation A nur dann sechs gleich weit entfernte Nachbarn B, wenn Achsenverhältnis c/a und Parameter x des Anions gemäß Gl. (19) verknüpft sind.

$$x = 1/4 + c^2/8a^2 \quad (19)$$

Böllnow [21] hat für einige der Gleichung (19) erfüllenden Werte von c/a und x den MF(Rutil) berechnet. Eine neue, ausführliche Publikation [22] leidet darunter, daß MF(Rutil) nicht auf den kürzesten A-B-Abstand (oder einen anderen einfachen Abstand), sondern auf ein nicht definiertes, aus den angegebenen Zahlen auch nicht erkennbares, offensichtlich nicht einfaches Mittel der im allgemeinen verschiedenen Abständen der sechs Nachbarn ($4+2!$) bezogen wird. Auch der elementare Unterschied zwischen Madelungfaktor und Madelung-Anteil der Gitterenergie wird nicht berücksichtigt. Nicht alle Schlußfolgerungen sind daher richtig.

In Abbildung 9 ist MF(Rutil) als Funktion von c/a und x angegeben [10]; man erkennt:

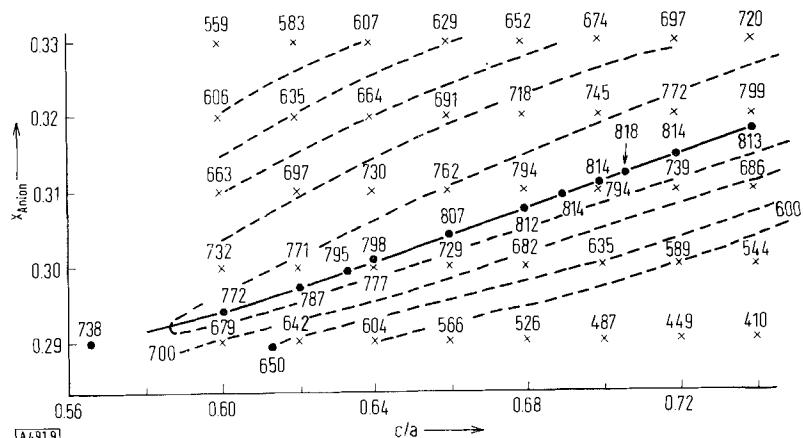


Abb. 9. Zweidimensionales Diagramm einer dreidimensionalen Darstellung der Madelungfaktoren des Rutilis als Funktion von x_{Anion} und c/a gemäß Gl.(19). Die Zahlen an den Kurven bedeuten $[MF(\text{Rutil}) - 4] \times 10^3$.

[21] O. F. Böllnow, Z. Physik 33, 741 (1925).

[22] W. H. Baur, Acta crystallogr. 14, 209 (1961).

1. Für $c/a = \sqrt{2}/2$ und $x = 5/16$ (nach Gl. 19) erreicht der Madelungfaktor ein Maximum.

Dieses Maximum ist – was bislang nicht bekannt war – durch die Strukturgeometrie des Rutiltyps bedingt [17]: Geht man von einer raumzentrierten Anordnung der Anionen mit gesetzmäßig besetzten Quasi-Oktaeder-Lücken aus (vgl. Abb. 10), so wird die Bedeutung des ausgezeichneten Verhältnisses $c/a = \sqrt{2}/2$ sofort verständlich: Für diesen besonderen Wert von c/a liegt die kubische Metrik der in Abb. 10 eingezeichneten Subzelle und die entsprechende günstige Verteilung der Kationen (mit der Ladung +2 und +4) unverändert vor.

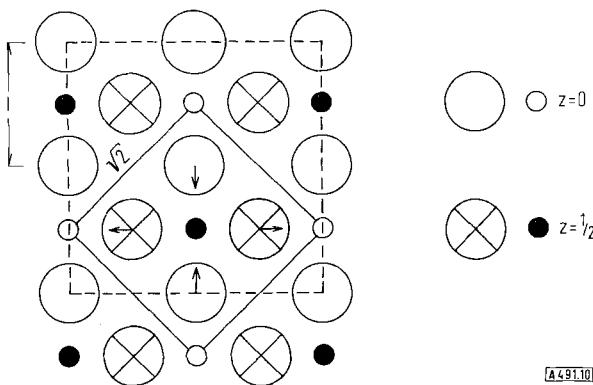


Abb. 10. Zur Strukturgeometrie des Rutiltyps. Die Pfeile geben nach Länge und Richtung die Verschiebung der Anionen auf die tatsächlich eingenommenen Plätze an. (Größe der Teilchen willkürlich gezeichnet.)

2. Auffällig ist, daß praktisch alle bekannten Rutilvertreter nicht diesem Idealfall entsprechen. Das hängt wenigstens z.T. damit zusammen, daß das Raster (Abb. 9) der für punktförmige Ionen berechneten Madelungfaktoren mit dem Bild endlich großer, starrer Ionenradien gekoppelt werden muß.

Für typische Rutil-Vertreter AB_2 wie Difluoride (z.B. ZnF_2) und Dioxide (z.B. SnO_2) sind Teilchenabstände d_{A-B} (1,9 bis 2,1 Å) und d_{B-B} (2,6 bis 2,7 Å) zu erwarten, deren Quotient zwischen 0,7 und 0,8 liegt. Aus dem Maximum des Madelungfaktors bei $c/a = \sqrt{2}/2$ mit $x = 5/16$ folgt $d_{A-B}/d_{B-B} = 0,83$ [zum Vergleich: für $c/a = 0,6$ und $x = 0,295$ folgt $d_{A-B}/d_{B-B} = 0,72$]; die Abweichungen zu kleineren c/a -Werten als $\sqrt{2}/2$ sind also in gewissem Sinne verständlich.

3. Eine nähere Diskussion der Frage, warum ein bestimmter Rutil-Vertreter (z.B. ZnF_2) die beobachteten ($c/a = 0,666$; $x = 0,303$; vgl. [23]) und nicht eng benachbarte, andere Werte der Parameter aufweist, ist auch nach Kenntnis der in Betracht kommenden Madelungfaktoren noch nicht möglich.

Ändern sich nämlich diese Parameter etwas, so kann man erstens annehmen, daß der kürzeste Abstand d_{A-B} [beim ZnF_2 2,015 Å (2x)] konstant bleibt, wie es das Konzept starrer Ionenradien verlangt, oder zweitens voraussetzen, daß das Zellvolumen [beim ZnF_2 : 20,87 cm³] unverändert bleibt, wie für konstante Volumeninkremente der Ionen zu erwarten ist. Man weiß aus Beispielen, daß beide Konzepte, die einander ausschließen (vgl. [24]), nicht voll zutreffen. Das bedeutet aber, daß zwar der Zähler des Madelung-Anteiles der Gitterenergie in Gl. (1), nicht aber der Nenner (kürzester Abstand d_{A-B}) für „benachbarte“ Rutilvertreter sicher anzugeben ist. Diese Schwierigkeit tritt bei der Diskussion aller parameterabhängigen Strukturtypen auf.

4. Schließlich sei daran erinnert, daß bei den zum Rutiltyp gehörenden Dioxiden wie SnO_2 und TiO_2 an-

mal kurze Abstände d_{B-B} auftreten – im TiO_2 ist der kürzeste Abstand O–O: 2,53 Å. Solche kurzen Abstände beobachtet man sonst nur in komplexen Anionen, z.B. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , oder im Fall starker Wasserstoffbrückenbindungen. Diese kurzen Abstände sind Ausdruck der starken Polarisation der O^{2-} -Teilchen durch die hochgeladenen Kationen (Ti^{4+} etc.) und zeigen, daß das Bild einer aus starren Ionen aufgebauten Verbindung bei diesen Dioxiden zu modifizieren ist.

2. Der Madelungfaktor der Anatast-Struktur

Auch die Anatast-Struktur ist von zwei Parametern, dem Verhältnis c/a der tetragonalen Elementarzelle (vgl. Abb. 11) und dem Parameter z_O der Anionen, abhängig. Für den Sonderfall $c/a = 2,0$ mit $z_O = 1/4$ liegt

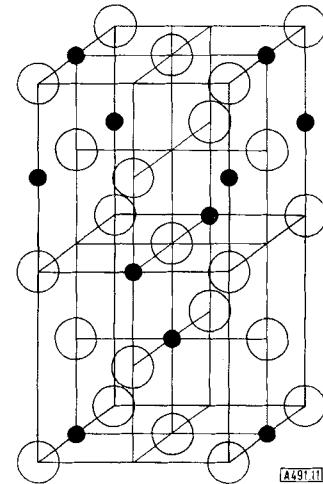


Abb. 11. Elementarzelle beim Anatastyp. (Größe der Teilchen willkürlich gezeichnet.)

eine NaCl-Variante vor, aus deren Kationenteilgitter die Hälfte der Teilchen gesetzmäßig entfernt ist. Abb. 12 zeigt den Verlauf des Madelungfaktors MF(Anatas),

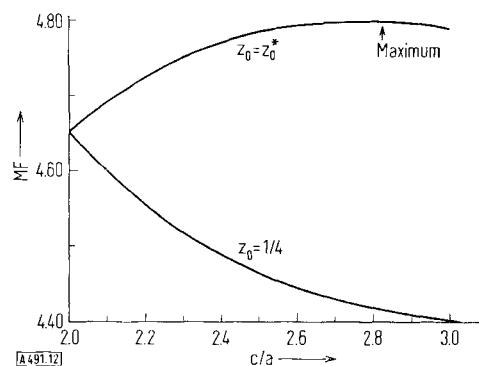


Abb. 12. Madelungfaktor MF des Anatastyps in Abhängigkeit von c/a und z_O [13a].

Abbildung 13 den Verlauf der partiellen Madelungsfaktoren für zwei Grenzfälle: erstens, bei Variation von c/a bleibt der Parameter $z_O = 1/4$ konstant (sechs ursprünglich gleich weit entfernte B-Nachbarn jedes A-Teilchens werden mit steigendem c/a zu ungleich weit entfernten Nachbarn (4 + 2!)); zweitens, bei Änderung von c/a ändert sich der Parameter z_O^* nach Gl. (20).

[23] W. H. Baur, Acta crystallogr. 9, 515 (1956); 11, 488 (1958).
[24] W. Biltz: Raumchemie der festen Stoffe. W. de Gruyter, Leipzig 1934.

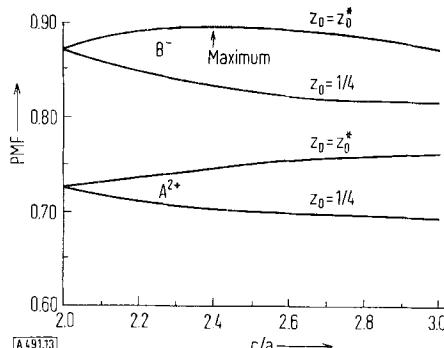


Abb. 13. Partielle Madelungfaktoren PMF des Anatastyps in Abhängigkeit von c/a und z_0 [13a].

$$z_0^* = 1/8 + a^2/2c^2 \quad (20)$$

(In diesem Fall bleibt jedes A-Teilchen von sechs gleich weit entfernten B-Teilchen umgeben.) Es ist interessant, daß bei den bislang näher untersuchten Vertretern des „aufgefüllten“ Anatastyps (α -LiFeO₂-Typ) $z_0 \approx z_0^*$, bei gegebenem c/a also praktisch jene Anordnung der O-Teilchen vorliegt, die zu optimalem Madelungfaktor führt [5,24a].

3. Madelungfaktoren bei komplexen Strukturen

Bei Komplexverbindungen kann der Born-Habersche Kreisprozeß, wie man aus Abbildung 1b erkennt, in verschiedener Weise durchgeführt werden; auch der Begriff „Komplexbildungsenergie“ wird in verschiede-

Tabelle 11. Madelungfaktoren weiterer Strukturtypen.

Verbindung	Typ	Typ	MF	Lit.
SiO ₂	Hocheristobalit	A ²⁺ B ₂ ⁻	4,4534..	[9]
	Tieferistobalit	A ²⁺ B ₂ ⁻	4,428	[9]
ZnF ₂	Rutiltyp (ZnF ₂ -Parameter)	A ²⁺ B ₂ ⁻	4,7656..	[10, 13a]
NbCl ₄	eigener Typ	A ⁴⁺ B ₄ ⁻	12,650..	[9]
SnF ₄	eigener Typ	A ⁴⁺ B ₄ ⁻	14,084..	[10, 13a]
SnJ ₄	eigener Typ	A ⁴⁺ B ₄ ⁻	12,439..	[10]
BiF ₃	Li ₃ Bi-Typ	A ³⁺ B ₃ ⁻	9,573..	[7]
FeCl ₃	eigener Typ	A ³⁺ B ₃ ⁻	8,261..	[9]
TiJ ₃	eigener Typ	A ³⁺ B ₃ ⁻	7,738..	[9]
MoCl ₃	eigener Typ	A ³⁺ B ₃ ⁻	7,673..	[9]
NbOJ ₂	eigener Typ	A ⁴⁺ B ₂ ⁻ C ₂ ⁻	13,542..	[9]
NbOCl ₂	eigener Typ	A ⁴⁺ B ₂ ⁻ C ₂ ⁻	14,314..	[9]
MoOCl ₂	eigener Typ	A ⁴⁺ B ₂ ⁻ C ₂ ⁻	14,099..	[9]
KAlF ₄	eigener Typ	A ³⁺ B ³⁺ C ₄ ⁻	10,093..	[9]
K ₂ NiF ₄	eigener Typ	A ²⁺ B ²⁺ C ₄ ⁻	7,867..	[9]
	eigener Typ	A ₂ ⁺ B ²⁺ C ₄ ⁻	7,508..	[10]
K ₂ GeF ₆	eigener Typ	A ₂ ⁺ B ⁴⁺ C ₆ ⁻	16,199..	[9]
	eigener Typ	A ₂ ²⁺ B ²⁺ C ₄ ⁻	11,154..	[9]
Na ₂ Sn(OH) ₆	eigener Typ	A ₂ ²⁺ B ⁴⁺ C ₆ ⁻	16,188..	[9]
	eigener Typ	A ₂ ²⁺ B ²⁺ C ₆ ⁻	11,553..	[9]
Ba ₂ ZnF ₆	eigener Typ	A ₂ ⁺ B ⁴⁺ C ₆ ⁻	14,592..	[9]
	eigener Typ	A ₂ ²⁺ B ²⁺ C ₆ ⁻	11,791..	[9]
K ₂ PtCl ₆	eigener Typ	A ₂ ⁺ B ⁴⁺ C ₆ ⁻	15,873	[9]
	eigener Typ	A ₂ ² B ²⁺ C ₆ ⁻	11,792..	[9]
K ₂ MnF ₆	eigener Typ	A ₂ ⁺ B ⁴⁺ C ₆ ⁻	15,984..	[9]
	eigener Typ	A ₂ ²⁺ B ²⁺ C ₆ ⁻	11,031..	[9]

[24a] R. Hoppe, B. Schepers, H. J. Röhrborn u. E. Vielhaber, Z. anorg. allg. Chem. 339, 130 (1965).

ner Bedeutung benutzt (z.B. durch Schritt IIIa oder IIIb' in Abb. 1b definiert [25]). Bei der Angabe der Madelungfaktoren komplexer Strukturen ist es besonders wichtig, den Bezugsabstand anzugeben. Die Zahlenwerte in Tabelle 11 sind jeweils auf den kürzesten Abstand Zentralion-Ligand bezogen.

III. Madelungfaktoren von Molekellgittern

Verbindungen wie BrF₅, SiF₄, SbCl₃ und XeF₂ bilden im festen Zustand Strukturen, bei denen sich einzelne Moleküle als Bausteine deutlich abheben. Hier sind offenbar typisch covalente Bindungen vorhanden. Über Madelungfaktoren solcher Strukturen war bisher außer den effektiven Madelungfaktoren von Klemm [13] nichts Näheres bekannt. Dabei verdient die Frage, wie weit solche Madelungfaktoren sich denen typischer Ionenverbindungen anschließen, besonderes Interesse. Es seien daher noch die Madelungfaktoren der Verbindungen XeF₂, XeF₂·XeF₄ und XeF₄ kurz diskutiert:

1. Der Madelungfaktor der XeF₂-Struktur [1a]

In der tetragonalen Elementarzelle des Xenondifluorids sind lineare F-Xe-F-Moleküle zu erkennen (vergleiche Abbildung 14). In Tabelle 12 sind die PMF-Werte dieser Struktur sowie der Madelungsfaktor angegeben. Der PMF(Xe²⁺)-Wert für die Koordinationszahl

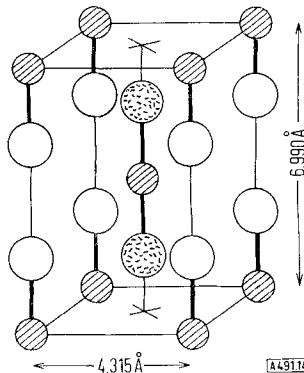


Abb. 14. Tetragonale Elementarzelle des XeF₂. (Größen der Teilchen willkürlich gezeichnet.)

2 schließt sich zwanglos an die PMF(A²⁺)-Werte bei anderen, höheren Koordinationszahlen an, ebenso der Madelungfaktor MF(XeF₂) selbst (vgl. [1a]). XeF₂ ist demnach deutlich polar, in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden (vgl. [1a]). Die zunächst überraschend groß erscheinende Sublimationsenthalpie (12,3 kcal/Mol) wird so verständlich.

2. Der Madelungfaktor der XeF₂·XeF₄-Struktur

Die Zusammensetzung des Doppelfluorids XeF₂·XeF₄, analytisch anscheinend noch immer nicht belegt, wurde röntgenographisch aus einer Strukturbestimmung (vgl. Abb. 15), erschlossen. Tabelle 12 gibt die einzelnen PMF-

[25] R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 291, 4 (1957).

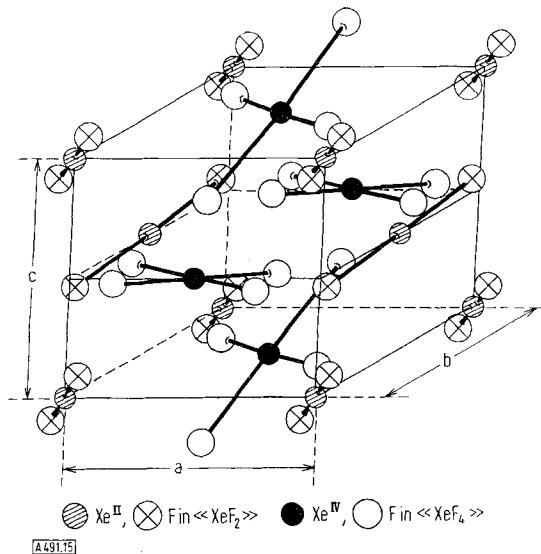


Abb. 15. Kristallstruktur des $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$. ($a = 6,64$, $b = 7,33$, $c = 6,40$ Å; $\beta = 92^\circ 40'$). (Größe der Teilchen willkürlich gezeichnet.)

Werte sowie den Madelungfaktor der Komponenten XeF_2 und XeF_4 in der Additionsverbindung an. Alle Zahlenwerte sind von der erwarteten Größe.

Tabelle 12. Vergleich von Madelungfaktoren und partiellen Madelungfaktoren des XeF_2 , $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$ und XeF_4 [1a].

	$\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$	XeF_2	„ XeF_2 “ im $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$	XeF_4	„ XeF_4 “ im $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$	SiF_4
Bezugsentfernung $\text{Xe} - \text{F} [\text{\AA}]$	1,909	1,983	1,995	1,932	1,909	Si - F
PMF (Xe^{2+})	2,49848	2,4494	2,61051			PMF (Si^{4+})
PMF (Xe^{4+})	9,03938			9,4138	9,03938	8,8262
PMF (F^{1-})	0,60535	0,6749	0,63250			PMF (F^{-})
PMF (F^{2-})	0,86372			0,8233	0,86372	0,9157
PMF (F^{3-})	0,86209			0,8184		
MF	16,200	3,7992	3,87550	12,6972	12,4910	12,4889

3. Der Madelungfaktor der XeF_4 -Struktur

In der monoklinen Elementarzelle des XeF_4 sind diskrete, praktisch quadratisch gebaute XeF_4 -Gruppen vorhanden (vgl. Abb. 16); Tabelle 13 gibt eine Übersicht der PMF-Werte sowie den Madelungfaktor. Wie man im Vergleich zu den Angaben beim $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$ erkennt, sind die PMF(F^-)-Werte und auch der Madelungfaktor selbst von der zu erwartenden Größe. Im Vergleich zu den entsprechenden Werten beim SiF_4 fällt zunächst auf, daß die PMF(F^-)-Werte im Xenontetrafluorid kleiner sind als im Siliciumtetrafluorid. Das hängt mit der elektrostatisch ungünstigen planaren Ge-

stalt der XeF_4 -Einheit zusammen. Der im Vergleich zu $\text{PMF}(\text{Si}^{4+})$ größere Wert für $\text{PMF}(\text{Xe}^{4+})$ zeigt die stärkere Verflechtung der XeF_4 -Gruppen. Wie aus den Sublimationswärmern (SiF_4 : 6,15 kcal/Mol und XeF_4 : 15,3 kcal/Mol) abzuleiten, sollte der Madelungsfaktor des

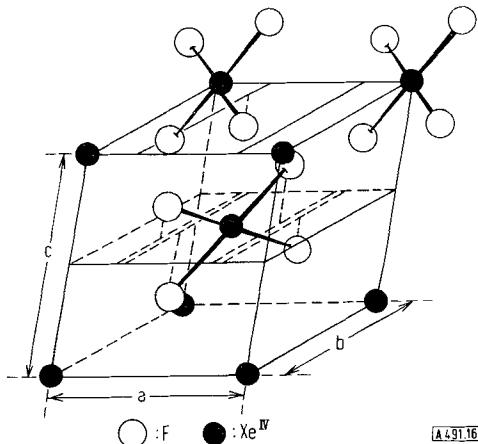


Abb. 16. Kristallstruktur des XeF_4 . ($a = 5,05$, $b = 5,92$, $c = 5,77$ Å; $\beta = 99,6^\circ$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein Teil der F-Atome gezeichnet. (Größe der Teilchen willkürlich angenommen.)

XeF_4 -Typs etwas größer als der des SiF_4 -Typs sein. Das trifft nach Tabelle 13 auch zu.

Im übrigen muß man bei solchen Betrachtungen, was die Genaugkeit anbelangt, bescheiden sein.

Tabelle 13. Madelungfaktoren und partielle Madelungfaktoren einiger Tetrahalogenide [9, 10, 1a].

	$[\text{Xe}4]\text{F}_4$	${}^1_{\infty}[\text{Sn}6]\text{F}_4$	${}^2_{\infty}[\text{Nb}6]\text{Cl}_4$	$[\text{Si}4]\text{F}_4$
PMF (A^{4+})	9,4138	10,5153	8,9515	8,8262
PMF (F^{1-})	0,8233	1,0364	1,1102	0,9157
PMF (F^{2-})	0,8184	0,7480	1,0141	
PMF (F^{3-})			0,7874	
MF	12,6972	14,0841	12,6505	12,4889

Eingegangen am 5. Oktober 1965

[A 491]