

Im Niels-Bohr-Institut in Kopenhagen fand sich nun unter den Büchern *Bohrs* dessen Handexemplar von *Starks* „Prinzipien der Atomdynamik II“. In diesem Exemplar lag ein Zettel, auf dem *Bohr* zwei Literaturzitate von Arbeiten des Jahres 1912 notiert hatte. Es scheint also, als ob *Bohr* sich im unmittelbaren Zusammenhang mit der Lektüre des Starkschen Buches diese Literatur beschafft hat. Die eine der beiden Arbeiten behandelt die Theorie der Spektrallinien und enthält die Formel

$$\nu = N \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

„As soon as I saw *Balmer's* formula the whole thing was immediately clear to me“: Mit der Vorstellung der verschiedenen Ellipsenbahnen lieferte nun diese Formel die „Übergänge“ zwischen jeweils zwei Ellipsenbahnen *m* und *n*. Da offenbar die Vorstellung, daß die Ellipsenbahnen energetisch zu klassifizieren sind, schon vorhanden war, konnte *Bohr* anscheinend sofort für die in einer Spektrallinie ausgesandte Energie schreiben

$$h\nu = h \cdot N \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Es blieb nun die Aufgabe, die verschiedenen Ellipsenbahnen nach Energien quantitativ zu klassifizieren; d.h. um das Werk zu vollenden, hatte *Bohr* nur noch die Formel

$$E_n = h \cdot N \cdot \frac{1}{n^2}$$

abzuleiten.

Ohne von *Haas* zu wissen, hatte *Bohr* schon Mitte 1912 den Versuch gemacht, die kinetische Energie mit der Frequenz des Umlaufes zu verbinden. In einem unveröffentlichten Manuskript *Bohrs* vom Juli 1912, das *Léon Rosenfeld* zur Feier des 50. Jahrestages des Bohrschen Atommodells 1963 ediert hat, steht die damals nur auf den Grundzustand bezogene Formel

$$E_{\text{kin}} = K \cdot v$$

Dabei soll *K* mit der Planckschen Konstanten in enger Beziehung stehen.

Durch Probieren konnte nun *Bohr* leicht auf den richtigen Ansatz kommen: Der seit der Entdeckung der Spektralanalyse durch *Kirchhoff* und *Bunsen* gesuchte „Mechanismus“ der Spektrallinien war gefunden.

Das Bohrsche Modell des Wasserstoffatoms wurde dann bekanntlich durch *Sommerfelds* Quantenbedingungen zu einem Formelsystem ausgestaltet, das die Bezeichnung einer wirklichen Quantentheorie verdiente. „Ihre Spektraluntersuchungen“, schrieb *Einstein* an *Sommerfeld*, „gehören zu meinen schönsten physikalischen Erlebnissen. Durch sie wird *Bohrs* Idee erst vollends überzeugend“ [7].

Nachdem die Mehrzahl der Physiker schon seit 1912 vom Quantenkonzept überzeugt war und nun eine entsprechende Theorie vorlag, trat die Entwicklung in eine neue Phase. Die Frühgeschichte der Quantentheorie war abgeschlossen.

Eingegangen am 1. Februar 1969 | A 733]

[7] Vgl. [4], S. 41

Die Koordinationszahl – ein „anorganisches Chamäleon“^[1]

Von R. Hoppe^[*]

Diesem Beitrag liegt die Absicht zugrunde, den „schillernden“, mehrdeutigen Charakter des Begriffes „Koordinationszahl“ (KZ) und seine heutige Abgrenzung in der Strukturchemie insbesondere typischer Festkörper (Teilchenkollektive mit Nah- und Fernordnung) offenzulegen. Zugleich wird versucht, die Kristallstruktur von Feststoffen (auch im Hinblick auf die Fernordnung) möglichst einfach, nämlich durch Bestimmung „effektiver“ Koordinationszahlen (EKZ) mit der geometrischen „Polyedermethode“ oder aus MAPLE(Madelung Part of Lattice Energy)-Werten, zu beschreiben.

1. Einleitung

Der Begriff *Koordinationszahl* entstammt der klassischen Komplexchemie^[2] und gibt an, wieviele *Liganden* „in erster Koordinationssphäre“ um ein *Zentralteilchen* angeordnet sind. In diesem „naiven“

Sinne ist die Koordinationszahl (KZ) immer eine ganze Zahl. – Oft genannte Beispiele für KZ = 6 sind Verbindungen, die sich von den oktaedrisch gebauten Ionen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ableiten.

Die klassische Komplexchemie ist im wesentlichen eine Chemie der – meistens wäßrigen – Lösung. Schon im einfachen Fall gelöster Aquo-Komplexe können, wie man heute weiß, Schwierigkeiten bei der Angabe „naiver“ Koordinationszahlen auftreten.

Beim schnellen Austausch der „Aquoliganden“ gegen „Lösungswassermoleküle“ liegen komplizierte Gleichgewichte

[*] Prof. Dr. R. Hoppe
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
63 Gießen, Süd-Anlage 6

[1] Nach einem Vortrag (GDCh-Ortsverband Bonn, am 13. Februar 1969) zum 70. Geburtstag von Herrn Professor O. Schmitz-Dumont.

[2] Vgl. A. Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905, 1. Aufl. S. 108ff.

vor. Zwar dominiert oft eine Ionensorte (z. B. $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$), aber andere (z. B. $[Zn(OH_2)_5]^2+$) sind, wenn auch z. T. mit nur geringem Anteil, gleichfalls vorhanden. Wegen der Schnelligkeit des Austausches und des dabei möglichen Wechsels der Koordinationszahl kann die KZ nur im räumlich-zeitlichen Mittel angegeben werden und ist dann zumeist nicht ganz-zahlig.

Pfeiffer^[3] hat wohl als erster, bald nach der Aufklärung der NaCl-Struktur^[4], den Begriff Koordinationszahl auf Festkörper angewandt. Er wies auf die Analogie zwischen $[PtCl_6]^{2-}$ (mit KZ = 6 für Pt^{4+}) und NaCl-Typ hin, bei dem Na^+ entsprechend von sechs Cl^- umgeben ist.

Seither ist die Koordinationszahl, ähnlich wie die Begriffe Ionen- oder Atomradius und Bindungswinkel, zur Beschreibung und Deutung von Kristallstrukturen verwendet worden. Die grundlegenden Arbeiten der Zwanzigerjahre haben bereits damals gezeigt, innerhalb welcher Grenzen dies im Prinzip möglich ist.

Heute ist es freilich ratsam, hinter diese „klassischen“ – und in der Praxis noch immer nützlichen! – Grundbegriffe der Kristallchemie deutliche Fragezeichen zu setzen, wenn ihre Anwendung nicht auf reine Molekülgitter beschränkt bleibt.

So ist beispielsweise der „zentralistische“ Begriff Koordinationszahl, der sich ja nur auf das Zentralion eines Komplexes bezieht (niemand hat bisher die Frage nach der Koordinationszahl eines Liganden gestellt!), streng genommen auf den NaCl-Typ nicht übertragbar, da in diesem Fall die Beziehung zwischen den Ionen Na^+ und Cl^- wechselseitig ist: sechs Na^+ umgeben ein Cl^- , so wie ein Na^+ von sechs Cl^- umgeben ist. Statt einer Koordination liegt also eher eine Adjunktion vor. Bis zur Stunde hat auch die Rolle der „komplettierenden“ Ionen bei Komplexverbindungen (z. B. Cl^- bei $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ oder K^+ bei $K_2[PtCl_6]$) kaum die ihr gebührende Aufmerksamkeit gefunden.

1.1. Zur Einteilung der Chemie

Die folgenden Gedanken setzen nicht die übliche Gliederung in Anorganische und Organische Chemie voraus, sondern eine andere, die zwischen *Molekülchemie* und *Festkörperchemie* unterscheidet^[5]. Vielen Verbindungen wie HCl, BF_3 , CH_4 , C_6H_6 ist gemeinsam, daß ihr chemisches und physikalisches Verhalten (auch im festen Zustand) von Molekülen bestimmt wird. Hiermit hängt zusammen, daß die IR- und Raman-Spektren detailliert über den Aufbau und die Bindungsstärken innerhalb der diskreten Baugruppen informieren. – Bei chemischen Reaktionen, z. B. bei der Oxidation von CH_4 zu CO_2 und H_2O , reagiert das einzelne Molekül.

Im angegebenen Beispiel ist ein Molekül CH_4 das erste, ein anderes das letzte, welches oxidiert wird. Möglicherweise entrinnt das eine oder andere Molekül CH_4 der Oxidation ganz! Obwohl also den Gesetzen der Thermodynamik sowie der chemischen Kinetik und damit dem Gesetz der großen Zahl unterworfen, vermag das einzelne Teilchen des Mole-

[3] P. Pfeiffer, Z. anorg. allg. Chem. 92, 376 (1915); 97, 161 (1916).

[4] W. H. Bragg u. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. (London) 88, 428 (1913); vgl. auch Z. anorg. allg. Chem. 90, 169 (1915).

[5] Vgl. R. Hoppe („Madelung Constants as a New Guide to the Structural Chemistry of Solids“) in M. Stacey, J. C. Tatlow u. A. G. Sharpe: Advances in Fluorine Chemistry. Butterworths, London, Bd. 7, im Druck.

kül-Kollektivs in gewissem Sinn ein „eigenes“ Schicksal zu erfahren.

Wie ganz anders sind die Verhältnisse bei typischen Feststoffen (NaCl, Al_2O_3 etc.). Obwohl auch hier unter extremen Bedingungen (z. B. im Gasraum bei hoher Temperatur) Moleküle auftreten können, ist die Chemie dieser Verbindungen sowie ihre Kristallstruktur weitgehend dadurch bestimmt, daß Teilchen-Kollektive vorliegen: Neben der *Nahordnung* ist es die *Fernordnung*, die den einzelnen äquivalenten Teilchen des Kollektivs ein (im Idealfall exakt) uniformes Verhalten aufzwingt.

Reaktionen verlaufen, sieht man von Umwandlungen ab, im festen Zustand meistens an der *Oberfläche* der Kristalle. Daher sind bei gleicher chemischer Zusammensetzung bezüglich ihrer „Reaktionsfreudigkeit“ höchst unterschiedliche Formen desselben Stoffes darstellbar.

Beeindruckend ist, wie häufig es gelingt, thermodynamisch instabile Moleküle unter milden Bedingungen reproduzierbar mit oft großer Ausbeute zu synthetisieren; – im Bereich der Festkörperchemie ist dagegen die Darstellung definierter instabiler Formen häufig problematisch.

Im Falle typischer Koordinationsgitter wie NaCl galten Informationen aus IR- und Raman-Spektren, da die Schwingungen vergleichsweise riesige Bereiche des Kristalls gleichzeitig erfassen und auf Störstellen aller Art empfindlich reagieren können, als schwierig zu erhalten und zu deuten. Moderne Untersuchungen (z. B. an NaCl, Nb_2O_5 etc.) haben indessen gezeigt, daß auch hierbei „scharfe“ Spektrallinien auftreten können.

Prägnant machen sich die Unterschiede der beiden genannten Teilbereiche der Chemie in der Strukturchemie bemerkbar:

Es ist relativ leicht, aufgrund gewisser Basiskonzepte der chemischen Bindung aus der Formel von Molekülen (Beispiele: $SOCl_2$ oder $\beta-C_{10}H_7SO_3H$) auf die räumliche Anordnung der Atome, oft bis ins Detail, zu schließen. Bei typischen Feststoffen (Beispiele: NaCl oder AgF_2) ist dagegen eine Voraussage der Anordnung der Teilchen im „Kollektiv“ noch immer grundsätzlich unmöglich. So kann niemand mit Sicherheit angeben, welche Struktur eine – bisher unbekannte, aber möglicherweise darstellbare, thermodynamisch unter Normalbedingungen instabile – zweite Modifikation von NaCl hätte. Chemisch sehr ähnliche Verbindungen wie $BaMnF_6$ und $CaMnF_6$ ($\sim Ca_{0.5}Mn_{0.5}F_3$) können strukturell ganz verschieden sein^[6]. Bei anderen Verbindungen (Beispiel: $[-CH(CH_3)-CH_2-]_n$) ist für das Verhalten des Kollektivs nicht nur der Polymerisationsgrad n , sondern auch die Art und Variation der Anordnung (im Beispiel: iso-, syndio- oder gar ataktisch) entscheidend.

1.2. Vorbemerkungen

Das Ergebnis konventioneller Kristallstrukturbestimmungen ist ein geometrischer Sachverhalt: die Lage von Teilchenschwerpunkten im Raum.

[6] R. Hoppe u. K. Blinne, Z. anorg. allg. Chem. 291, 269 (1957).

Im folgenden wird nicht über Versuche, solche Ergebnisse unter dem Aspekt der chemischen Bindung zu interpretieren, berichtet; es geht vielmehr nur um die Erörterung geometrischer Sachverhalte bei Festkörpern. Die konventionelle Diskussion von Kristallstrukturen berücksichtigt den gravierenden Unterschied der beiden im Abschnitt 1.1 abgegrenzten Teilbereiche der Chemie keineswegs:

1. Den wahrhaft „gordisch-komplizierten Knoten“ struktureller Verhältnisse bei Feststoffen trennt die Kristallographie durch Unterscheidung von Metrik und Symmetrie mit einem radikalen, befreienden Schnitt. Der ungewöhnlich große Fortschritt der Strukturerforschung von Festkörpern mit verschiedenen Methoden wäre sonst in den letzten Jahrzehnten gewiß nicht möglich gewesen. Metrik und Symmetrie können meistens mit wenigen Zahlen (Gitterkonstanten, Raumgruppensymbol, besetzte Punktlagen und zugehörige Lageparameter) eindeutig beschrieben werden.

2. Anschauliche Auskunft über die Kristallstruktur gibt die Elementarzelle (vgl. Abb. 1); sie verkörpert das „Motto“ der Idealstruktur, welche aus ihr durch

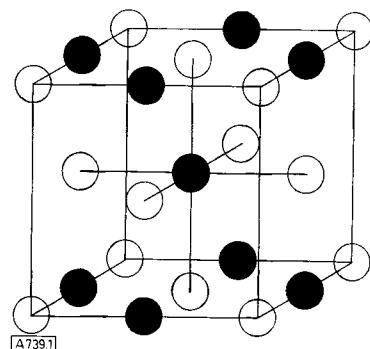


Abb. 1. Elementarzelle des NaCl-Typs (schematisch).

Translation nach den drei Raumrichtungen hervorgeht.

Zur konventionellen Beschreibung gehört auch die Angabe der Koordinationszahlen (z. B. KZ = 6 von Na^+ gegenüber Cl^- bei NaCl) der kristallographisch verschiedenen Teilchen, der dazugehörigen Abstände (z. B. $d_{\text{Na}-\text{Cl}} = 2.81 \text{ \AA}$) und gegebenenfalls der Bindungswinkel (NaCl: 90 und 180 °).

3. Diese Daten charakterisieren indessen nur die *Nahordnung* der Kristallstruktur, sie sind darum nur im Falle von Molekülstrukturen ausreichend.

Bei Festkörperstrukturen vom Typ NaCl oder CaF_2 täuscht die (ähnlich wie ein gewöhnliches Molekül) zumeist „überschaubar kleine“ Elementarzelle leicht darüber hinweg, daß maßgebend für das Verhalten der betreffenden festen Verbindung ein Kollektiv mit *Fernordnung* ist.

Unseren Überlegungen, die den „schillernden“ Charakter des Begriffes „Koordinationszahl“ im Bereich der Festkörperchemie zeigen wollen, liegt deshalb zugleich ein Versuch^[5] zugrunde, die Kristallstruktur von Festkörpern auch bezüglich der Fernordnung möglichst einfach zu beschreiben.

2. Ein Ausflug in die klassische Komplexchemie

Als erstes Beispiel für unsere Betrachtung wählen wir die hypothetischen gasförmigen Komplexe $[\text{SnF}_6]^{2-}$ und $[\text{SnF}_5\text{J}]^{2-}$ (Abb. 2).

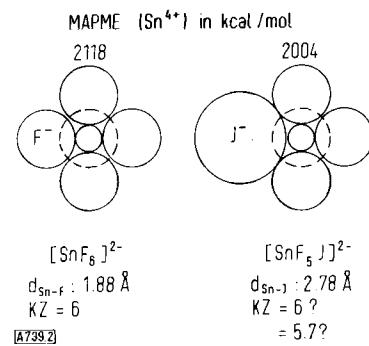


Abb. 2. Zur Struktur „isolierter“ Hexahalogenostannat(IV)-Ionen.

Hexafluorostannate(IV) vom Typ $\text{M}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{aq}$ sind seit Marignac^[7] bekannt und in neuerer Zeit mehrfach untersucht worden, besonders die schwierig darzustellenden wasserfreien Verbindungen M_2SnF_6 ^[8,9] ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Aufgrund dieser und weiterer Untersuchungen an SnF_6 ^[10] darf man annehmen, daß der „isolierte“ Komplex $[\text{SnF}_6]^{2-}$ oktaedrisch gebaut ist; $d_{\text{Sn}-\text{F}} = 1.88 \text{ \AA}$.

Verbindungen mit dem Komplex $[\text{SnF}_5\text{J}]^{2-}$ sind noch unbekannt. Wir setzen voraus, daß auch darin die sechs Bindungsrichtungen oktaedrische Symmetrie besitzen und die Abstände $\text{Sn}-\text{F} = 1.88 \text{ \AA}$ bzw. $\text{Sn}-\text{J} = 2.78 \text{ \AA}$ betragen.

Auf die Frage, wie groß die KZ von Sn^{4+} in $[\text{SnF}_5\text{J}]^{2-}$ ist, gibt es dann zwei mögliche Antworten:

1. Der größere Abstand $\text{Sn}-\text{J}$ ist nur durch den größeren Radius von J^- bedingt. Im Bilde kugelförmiger Ionen würden sich Sn^{4+} und J^- genauso berühren wie Sn^{4+} und F^- . Nach dem Motto: „Was sich berührt, zählt als Nachbar“ (hier: Ligand) beträgt die KZ(Sn^{4+}) also 6.

2. Der Abstand $\text{Sn}-\text{J}$ ist wesentlich größer als der Abstand $\text{Sn}-\text{F}$. Wäre er sehr groß (etwa 10 Å), so würde man vernünftigerweise diesen Liganden bei der Abzählung gar nicht mehr berücksichtigen. Folgerung: Die effektive Koordinationszahl von Sn^{4+} in $[\text{SnF}_5\text{J}]^{2-}$ ist vermutlich kleiner als 6 (etwa 5.7?).

Für diese Antwort spräche auch, daß der „Madelung Part of Molecular Energy“ (MAPME; s. Abschnitt 8) von $[\text{SnF}_5\text{J}]^{2-}$ um 114 kcal/mol kleiner als der von $[\text{SnF}_6]^{2-}$ ist (vgl. Abb. 2).

3. Polyedermethoden à la Wigner-Seitz

Wir übernehmen die konventionelle Antwort^[11] auf die Frage nach KZ von Sn^{4+} in $[\text{SnF}_5\text{J}]^{2-}$, also die Definition: Was sich berührt, ist Nachbar („Anrainer“) und ist bei der Abzählung von Koordinationszahlen entsprechend zu berücksichtigen.

[7] Marignac, Ann. Mineralogie (5) 15, 221 (1859).

[8] E. Weise u. W. Klemm, unveröffentlicht; s. W. Klemm, Angew. Chem. 66, 468 (1954); vgl. R. Hoppe, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 569 (1956).

[9] Ch. Hebecker u. R. Hoppe, Naturwissenschaften 53, 106 (1966); Ch. Hebecker, H. G. v. Schnerring u. R. Hoppe, ibid. 53, 154 (1966).

[10] R. Hoppe u. W. Dähne, Naturwissenschaften 49, 254 (1962).

3.1. Die Koordinationszahl beim NaCl-Typ

Abbildung 3 zeigt am Beispiel KF, daß jedes der beiden Teilchen K^+ und F^- von sechs entgegengesetzt geladenen Nachbarn berührt wird, jedes also $KZ = 6$ aufweist.

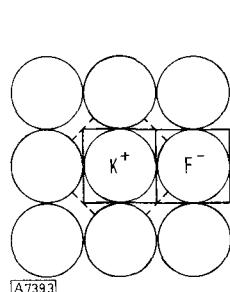


Abb. 3. „Anrainer“ in KF.

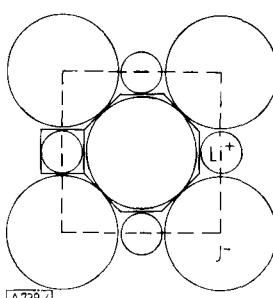


Abb. 4. „Anrainer“ in LiJ.

Abbildung 4 gibt nun für die Verbindung LiJ wieder, daß bei konsequenter Anwendung der „Berührungs-Definition“ zwar Li^+ konventionell die $KZ = 6$ des NaCl-Typs hat, daß aber J^- außer den sechs Li^+ -Nachbarn weitere zwölf J^- -Nachbarn „berührt“! Die Koordinationszahl von J^- in LiJ ist, so gesehen, überraschenderweise $KZ = 18$.

Im Falle von Verbindungen, bei denen es nicht zweifelsfrei ist, ob für die Konstruktion der einander berührenden „kugelrunden“ Teilchen Ionen- oder Atomradien benutzt werden sollten, kann dann freilich die Angabe der KZ unsicher werden.

Unberührt von dieser praktischen Schwierigkeit bleibt aber die Feststellung, daß die durch die Zahl der berührenden Nachbarn („Anrainer“) definierte „effektive“ Koordinationszahl von den konventionellen Werten stark abweichen und auch nicht-ganzzahlig sein kann.

3.2. Die Koordinationszahl beim CsCl-Typ

Der CsCl-Typ (vgl. Abb. 5) kann bei AB-Verbindungen auftreten, wenn der Ionenradienquotient r_K/r_A zwischen 0.73 und 1.37 liegt. Im Sonderfall $r_K/r_A = 1.0$ hat man dann eine Struktur vor sich, die metrisch der kubisch-raumzentrierten Struktur, in der viele Metalle kristallisieren, entspricht.

In den Abbildungen 3 und 4 sind schematisch Flächen angedeutet, die senkrecht zu den Verbindungsgeraden

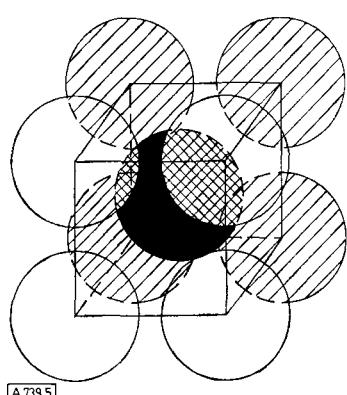


Abb. 5. Elementarzelle der kubisch-raumzentrierten Struktur.
(Die „Atome“ sind zur besseren Übersicht verschieden schraffiert.)

einander berührender Teilchen (z.B. von J^- zu Li^+ oder J^-) sind und im Berührungs punkt je zweier Teilchen errichtet wurden.

Man kann eine solche Polyeder-Konstruktion erweitern: Verbindet man z.B. beim CsCl-Typ ein willkürliche gewähltes Ion Cs^+ mit allen anderen Ionen Cs^+ und Cl^- im Kristall durch je eine Gerade, teilt dann jede Strecke im Verhältnis der Ionenradien der durch die Strecke verbundenen Teilchen und errichtet im Teilungspunkt eine zur Verbindungsgeraden senkrechte Fläche, so schält sich aus der unendlichen Mannigfaltigkeit dieser Flächen ein „kleinstes“ Polyeder um Cs^+ heraus (vgl. Abb. 6). Diese Polyeder-Konstruktion entspricht der von Wigner-Seitz für Metalle angegebenen.

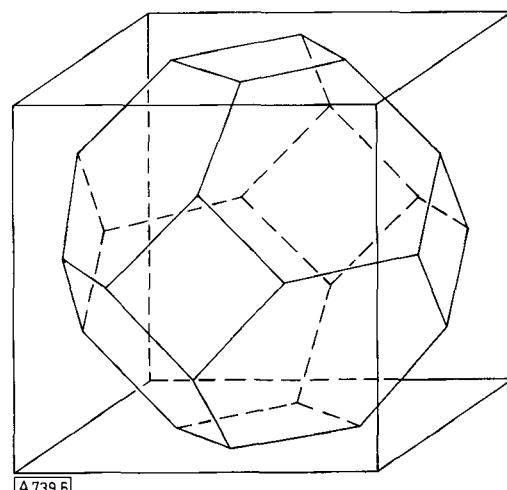


Abb. 6. Koordinationspolyeder für CsCl (schematisch).

Im Falle der CsCl-Struktur und damit auch der kubisch-raumzentrierten Struktur sind mehr als sechs Polyederflächen, nämlich 8 + 6, vorhanden; dieses Polyeder ist eine Kombination von Oktaeder und Würfel, wobei die Würfelflächen für $r_K = r_A$ kleiner als die Oktaederflächen sind.

Damit liegt nun eine „quantitative“ Verfeinerung bei der Abzählung von „Anrainern“^[11] nahe: Man berechne die Größe der einzelnen Flächen des „Koordinationspolyeders“ und normiere die Flächeninhalte so, daß die größte Fläche den Betrag 1 erhält. Die Summe der auf diese Weise normierten Polyederflächen ist dann eine „effektive“ Koordinationszahl (EKZ). Für ein kubisch-raumzentriert kristallisierendes Metall (z.B. α -Eisen) resultiert $EKZ \approx 10$ statt konventionell $KZ = 8$.

Tabelle 1 gibt das Resultat einer Polyeder-Konstruktion für Gallium^[12] wieder: $EKZ \approx 4.8$.

Die theoretisch schwierig zu deutende, auffällige Ga-Struktur zeichnet sich dadurch aus, daß ein Nachbar sehr nahe ($d: 2.43 \text{ \AA}$) ist; weitere folgen mit $d = 2.71 (2\times), 2.74 (2\times), 2.80 (2\times), 3.72 (2\times) \text{ \AA}$ etc. Eine konventionelle Angabe der KZ ist in diesem Fall unmöglich.

Der nach der Polyedermethode errechnete Wert für die EKZ paßt gut in den Gang der Koordinationszahlen für die

[11] Vgl. auch K. Schubert: Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen. Springer, Berlin 1964, S. 18ff.

[12] R. Hoppe, unveröffentlicht; vgl. R. Hoppe, 18. IUPAC-Congress, Montreal 1961, Abstr. sci. Papers, S. 73; G. E. R. Schulze, Kristall u. Techn. I, 375 (1966).

Tabelle 1. Die effektive Koordinationszahl (EKZ) von Gallium-Metall (nach der Polyedermethode).

„Anrainer“ Nr.	Fläche (normiert)	EKZ
1	1.000	1.00
2	0.597	
3	0.585	
4	0.570	
5	0.517	
6	0.487	3.76
7	0.402	
8	0.255	4.42
9	0.123	
10	0.073	
11	0.073	
12	0.045	
13	0.030	
14	0.023	4.78

Sequenz Cu (KZ = 12), Zn (EKZ = 8—9^[13]), Ga (EKZ ≈ 5), Ge (KZ = 4). Tabelle 1 zeigt, daß der Wert der EKZ von Gallium praktisch durch die acht nächsten der insgesamt vierzehn „Anrainer“ bestimmt wird.

3.3. Dichteste Kugelpackungen

Viele Metalle kristallisieren in einer „dichtesten Kugelpackung“, wovon es unendlich viele Varianten gibt. In der Praxis tritt meistens die kubisch-dichteste (*alle* Metallatome besetzen ein Symmetriezentrum) oder die hexagonal-dichteste (*kein* Metallatom besetzt ein Symmetriezentrum) Kugelpackung auf, gelegentlich findet man einfache (Pr, Nd) oder kompliziertere (Sm) Wechselstrukturen. Nur selten (Co?, Ce) kristallisiert ein reines Metall^[14] in mehr als einer dichtesten Kugelpackung^[15]; die Gründe hierfür sind unbekannt.

Das Koordinationspolyeder der kubisch-dichtensten Kugelpackung ist beispielsweise ein Dodekaeder, EKZ = 12.0. Die Raumerfüllung — also z. B. bei Holzkugeln der Anteil des von Holz erfüllten Raumes — ist bei *jeder* dichtesten Kugelpackung im dreidimensionalen Raum 74.0%. Bei einer kubisch-primitiven Kugelpackung (vgl. Abb. 7), EKZ = 6, beträgt die

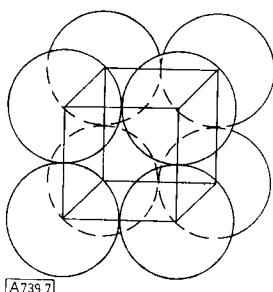


Abb. 7. Kubisch-primitive Kugelpackung (α-Po).

[13] Vgl. EKZ von Cd (Abb. 8).

[14] z. B. tritt die hexagonal-dichteste Kugelpackung bei Ca-Metall nur auf, wenn sie durch Verunreinigungen stabilisiert wird.

[15] R. Hoppe, Vortrag, Tagung der Gesellschaft für Metallkunde, Clausthal-Zellerfeld 1947; Ch. Zener, Physic. Rev. 71, 846 (1947); L. Kaufmann, Progr. Mater. Sci. 14, 2 (1969). — Mit Ausnahme von Co sind dies übrigens nur 4f- und 5f-Elemente.

Raumerfüllung nur 52.4% [bisher sind vier Beispiele bekannt: α-Po, Sb II (Hochdruckform: 20 °C, 70 kbar), metastabile Phasen in den Systemen Ag/Te und Au/Te].

3.4. Die kubisch-raumzentrierte Kristallstruktur

Es gibt jedoch Metalle, die nicht in einer der dichtesten Kugelpackungen, sondern kubisch-raumzentriert kristallisieren, z. B. die Elemente der V. Nebengruppe. Polymorphe Metalle gehören häufig mit einer ihrer Modifikationen diesem Typ an (Ba, Np, Pu u.a.). Aufällig und bemerkenswert ist, daß bei polymorphen Metallen die kubisch-raumzentrierte Form immer die Höchsttemperaturform ist, „aus der heraus das Metall schmilzt“^[15]! Selbst Eisen, das bei 910 °C aus der kubisch-raumzentrierten Form in die kubisch-dichteste Kugelpackung des γ-Eisens übergeht, zeigt bei 1390 °C eine Rück-Umwandlung in die kubisch-raumzentrierte δ-Modifikation!

Die Raumerfüllung der kubisch-raumzentrierten Struktur ist mit 68.0% höher, als man für die konventionelle Koordinationszahl, KZ = 8, dieses Strukturtyps erwarten sollte: Trägt man empirisch die KZ als Funktion der Raumerfüllung auf (Abb. 8), so sollte bei KZ = 8 die Raumerfüllung nur wenig mehr als 60% betragen; umgekehrt entspricht eine Raumerfüllung von 68% nach dieser Kurve einem Wert für die EKZ von 9.6!

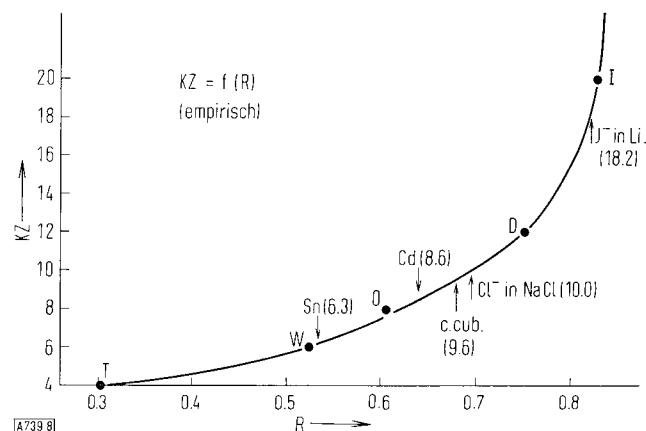


Abb. 8. Empirischer Zusammenhang von Koordinationszahl und Raumerfüllung. T = Tetraeder, W = Würfel, O = Oktaeder, D = Dodekaeder, I = Ikosaeder.

Dieser merkwürdige Sachverhalt hängt damit zusammen, daß bei der kubisch-dichtensten wie bei der kubisch-primitiven Kugelpackung das Verhältnis der Abstände zu „nächsten“ und „übernächsten“ Nachbarn 1 : $\frac{1}{2}$ ist, bei der kubisch-raumzentrierten Struktur hingegen 1 : $\frac{2}{\sqrt{3}}$. Zu den acht Nachbarn erster Ordnung kommen also sechs weitere hinzu, die nur um den Faktor $\frac{2}{\sqrt{3}}$ weiter entfernt sind (vgl. Tabelle 2). So wird in gewissem Sinne verständlich, warum viele Metalle vor dem Schmelzen aus einer dichtesten Kugelpackung in diese Form transformieren. Andere Metalle, die (wie Mn oder Pu) bei tieferer Temperatur, wohl wegen gerichteter Bindungen, Strukturen mit unerwartet niedriger Raumerfüllung zeigen (γ-Pu: 62.7%), gehen beim „Aufbrechen“ der gerichteten Bindungen ebenfalls in die kubisch-raumzentrierte Struktur über.

4. Ein Ausflug in die vierte Dimension

Wir wollen eine aus Ionen aufgebaute Verbindung des Formeltyps AB, z.B. Na^+Cl^- , betrachten.

Im eindimensionalen Kristallraum gäbe es für eine derartige Verbindung nur *eine* elektrostatisch günstige Kristallstruktur (Abb. 9). Auch bei einem zweidimensionalen Kristall ist nur *eine* elektrostatisch günstige Anordnung der Ionen möglich (Abb. 10).

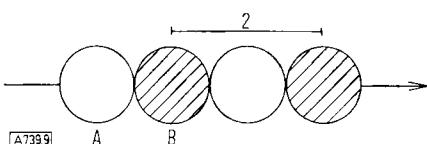


Abb. 9. Elektrostatisch günstigste Struktur eines eindimensionalen AB-Ionenkristalls.

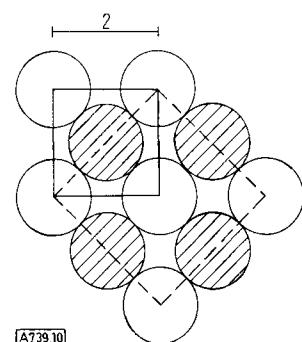


Abb. 10. Elektrostatisch günstigste Struktur eines zweidimensionalen AB-Ionenkristalls.

In beiden Fällen finden wir jeweils Ähnlichkeit mit dem bekannten NaCl-Typ des dreidimensionalen Kristallraumes im „alternierenden“ Prinzip: $\text{Na}^+\text{Cl}^-\text{Na}^+\dots$ längs Gittergeraden, aber auch Ähnlichkeit mit dem CsCl-Typ (vgl. Abb. 5) bezüglich des „zentrierenden“ Prinzips, wie dies auch in Abbildung 10 eingezzeichnet ist. Erst im dreidimensionalen Kristallraum „falten“ Alternanz und Zentrierung zum NaCl- bzw. CsCl-Typ auseinander; beide sind energetisch jedoch noch so ähnlich, daß Verbindungen wie CsCl, RbBr u.a. in beiden Typen auftreten.

Abbildung 11 zeigt, daß das Verhältnis der jeweils kürzesten Abstände Kation-Kation/Kation-Anion beim Übergang vom ein- zum dreidimensionalen Raum im Falle des CsCl-Typs stark abnimmt und im vierdimensionalen Raum den Wert 1 erreicht! In

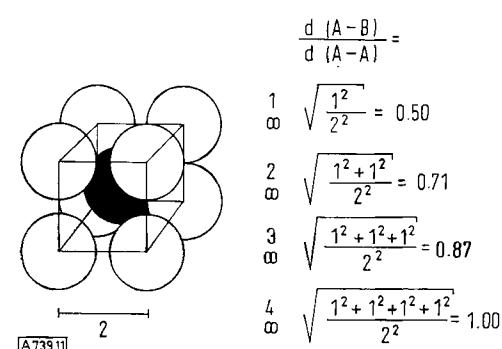


Abb. 11. Verhältnis der kürzesten Abstände Kation-Anion/Kation-Kation für den CsCl-Typ im ein- bis vierdimensionalen Kristallraum.

einem Raum dieser Dimension käme deshalb dieser Strukturtyp für salzartige Verbindungen kaum infrage (allenfalls für intermetallische Verbindungen von der Art des NaTl).

So gesehen ist der CsCl-Typ eine Singularität der Strukturchemie im dreidimensionalen Raum!

Analog verhält es sich mit der eng verwandten kubisch-raumzentrierten Struktur (vgl. Tabelle 2). Man erkennt, daß ein vierdimensionales raumzentriertes Metall 32, nämlich $24 + 8$, „exakt gleich“ weit entfernte Nachbarn hat und begreift die Sonderstellung der kubisch-raumzentrierten Struktur.

Tabelle 2. Zahl (n_1 bzw. n_2) und Abstände (d_1 bzw. d_2) der „nächsten“ und „übernächsten“ Nachbarn bei „kubisch-raumzentrierten“ Kugelpackungen im n-dimensionalen Raum.

Dimension, $m =$	n_1	n_2	d_1	d_2	d_2/d_1	KZ
1	2	2	1	2	2.00	2
2	4	4	$\sqrt{2}$	2	1.41	4
3	8	6	$\sqrt{3}$	2	1.15	$8 + 6$
4	24	8	$\sqrt{4}$	2	1.00	32

Es ist erstaunlich, daß die bekannten Kristallstrukturen bisher offenbar noch nicht daraufhin untersucht worden sind, was im dreidimensionalen Raum trivial und was – wie der CsCl-Typ – singulär ist.

5. Raumerfüllung und Koordinationspolyeder

Wir betrachten nun von den Element-Kristallstrukturen den Diamant-Typ, die kubisch-primitive Struktur und die kubisch-dichteste Kugelpackung. Zu jeder gehört ein definierter Wert der KZ und eine bestimmte Raumerfüllung – in der angegebenen Reihenfolge: KZ = 4 (34.0 %), KZ = 6 (52.4 %), KZ = 12 (74.0 %). Andererseits gehört (bei Anwendung der Polyedermethode) zu jedem Strukturtyp ein Koordinationspolyeder: Tetraeder (KZ = 4), Würfel (KZ = 6) und Dodekaeder (KZ = 12).

Es liegt nahe, die Betrachtung auch auf die restlichen regulären Polyeder, nämlich Oktaeder und Ikosaeder, auszudehnen. Die Raumerfüllung ergibt sich bei allen als Quotient aus dem Volumen der größten „einbeschriebenen Kugel“ und dem Volumen des regulären Polyeders (Tabelle 3).

Tabelle 3. Reguläre Polyeder und die größten „einbeschriebenen“ Kugeln.

Polyeder	$R = \frac{\text{Volumen (Kugel)}}{\text{Volumen (Polyeder)}}$	$\lg R$
Tetraeder	0.3023	0.4804–1
Würfel	0.5236	0.7190–1
Oktaeder	0.6046	0.7815–1
Dodekaeder	0.7547	0.8778–1
Ikosaeder	0.8288	0.9184–1

Trägt man – vgl. Abbildung 12 – das Reziproke der um 1.5 vermindernden Zahl der Flächen des regulären Polyeders gegen den Logarithmus der Raumerfüllung auf,

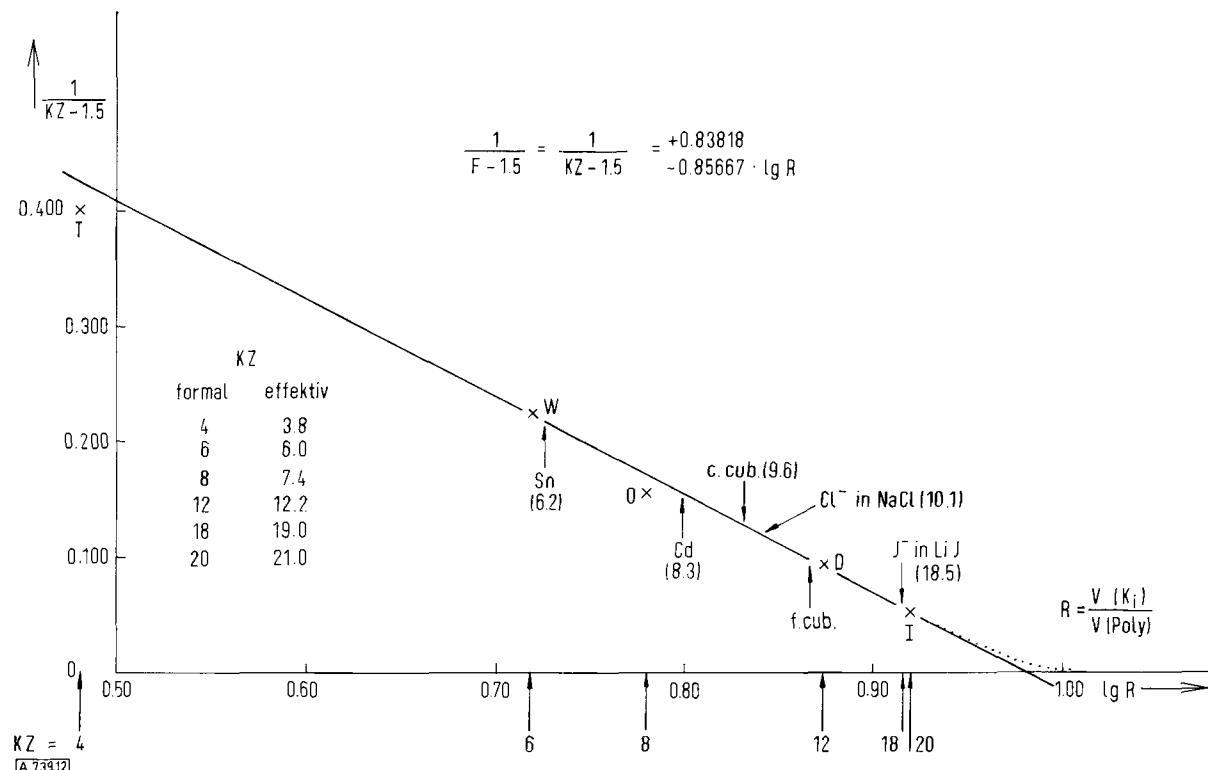


Abb. 12. Beziehung zwischen Koordinationszahl und Raumerfüllung (Vgl. Abb. 8).

so liegen die Werte für Würfel, Dodekaeder und Ikosaeder praktisch auf einer Geraden. Diese ordnet also über die betreffende Raumerfüllung der kubisch-raumzentrierten Struktur (und z. B. auch dem Ion J^- in LiJ , vgl. Abschnitt 3.1) „vernünftige“ EKZ-Werte zu. Man kann diese praktisch lineare Beziehung benutzen, um aus der Raumerfüllung auf die EKZ zu schließen. Daß das Oktaeder und seine hemiedrische Form, das Tetraeder, aus der Beziehung etwas herausfallen, hat vermutlich tiefreichende geometrische Ursachen.

6. Kreisprozesse

Abbildung 13 stellt den Born-Haberschen Kreisprozeß für die Bildung von KF aus den Elementen dar: Schritt I verschafft den Reaktionspartnern (K -Metall und F_2 -Gas) „gleiche Startbedingungen“. Schritt II besticht durch die Einfachheit physikalisch definierter Vorgänge. Schritt III ist dagegen kompliziert und schwierig rechnerisch zu erfassen, denn: dabei bildet sich ein Teilchenkollektiv!

Tatsächlich wird kaum jemals reine Ionenbindung vorliegen. Neben der Kovalenz sind in jedem Fall Bornsche Abstoßung und Polarisationseffekte zu berücksichtigen, will man für die „Gitterenergie“ bei Schritt III „zutreffende“ Werte erhalten. Setzt man additiv

$$E_G = E_M + E_{Pol} + E_{Abst} + E_{Kov} + \dots + E_{corr}$$

so kann man die Gitterenergie in eine Reihe einzelner Beiträge aufspalten.

Bei aus Ionen aufgebauten Verbindungen wie KF ist der wichtigste Term E_M , der „Madelung-Anteil der

Gitterenergie“ (MAPLE; von: Madelung Part of Lattice Energy). E_{Pol} soll „Polarisation“ einschließlich Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigen und kann einen entscheidenden Beitrag

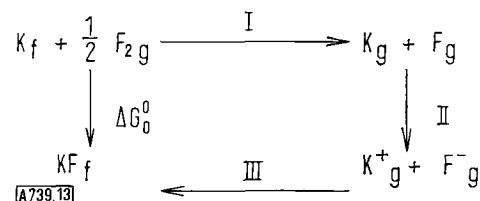


Abb. 13. Born-Haberscher Kreisprozeß für KF (schematisch).

liefern, E_{Abst} berücksichtigt die ebenfalls wichtige Bornsche Abstoßung, E_{Kov} den Anteil kovalenter Bindungen. – Im allgemeinen differiert schließlich die Summe aller Terme immer noch von der „experimentellen“ Gitterenergie, was man durch den Zusatzterm E_{corr} ausgleichen kann.

Dieser im Prinzip wichtige Kreisprozeß ist in der Praxis schwierig. Das hat seinen Grund darin, daß er auf die Bildung von Salzen aus deren Komponenten, meistens also Metall und Nichtmetall, zugeschnitten ist. Die Berechnung von ΔG_0^0 (z. B. für die Bildung von KF_{fest} aus K_{fest} und $F_2 \text{gas}$ bei $0^\circ K$) gemäß den Schritten I–III umfaßt daher notwendig Stoffe, welche die drei wichtigsten Grenzfälle der chemischen Bindung – metallische, Atom- und Ionenbindung – repräsentieren!

Wesentlich einfacher sind Kreisprozesse von der Art, wie sie Abbildung 14 zeigt: Hier wird die Bildung eines ternären Fluorides aus den binären Komponenten betrachtet. Nimmt man vereinfachend an, daß „starre“ Ionen vorliegen und berücksichtigt bei der

Berechnung der Gitterenergien nur E_M , so treten immer noch merkliche Differenzen zwischen diesem MAPLE-Wert und der „wahren“ Gitterenergie auf.

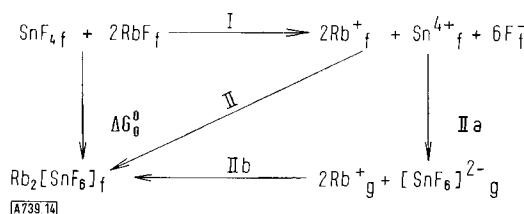


Abb. 14. Born-Haberscher Kreisprozeß für $\text{Rb}_2[\text{SnF}_6]$ (schematisch).

Andererseits ist die Bindung $\text{Rb}-\text{F}$ in RbF der in $\text{Rb}_2[\text{SnF}_6]$ sicher sehr ähnlich; gleiches gilt für die Abstände $\text{Rb}-\text{F}$. Auch die Bindung $\text{Sn}-\text{F}$ wird im festen SnF_4 (mit oktaedrischer Umgebung gemäß $\frac{2}{2}[\text{SnF}_4/2+2]$) der in $\text{Rb}_2[\text{SnF}_6]$ sehr ähnlich sein. Schließlich sind die Abstände $\text{Sn}-\text{F}$ in SnF_4 und $\text{Rb}_2[\text{SnF}_6]$ analog. Die durch die radikale Vereinfachung bei Schritt I (Abb. 14) entstehenden Fehler werden daher durch die bei Schritt II mit umgekehrtem Vorzeichen auftretenden „analogen“ Fehler weitgehend kompensiert. Derartige Rechnungen haben an diversen Beispielen gezeigt, daß bei solchen Kreisprozessen MAPLE oft schon weitgehend repräsentativ für die Gitterenergie ist. Genauere Rechnungen müssen jedoch vor allem den Einfluß von E_{Pol} berücksichtigen [22].

Noch eindeutiger und sicherer wird die Auskunft der MAPLE-Werte bei Kreisprozessen, wie sie Abbildung 15 zeigt. Hier betrachtet man Umwandlungen von Verbindungen in einander strukturell sehr ähnliche (existente oder hypothetische) Modifikationen [16].

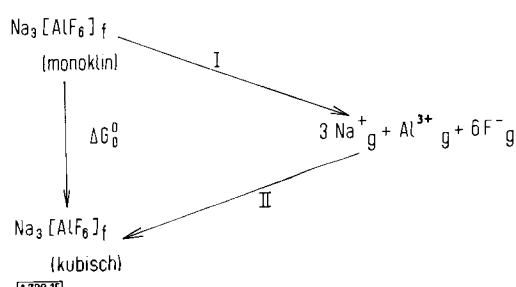


Abb. 15. Born-Haberscher Kreisprozeß für $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (schematisch).

7. Madelung-Faktoren und MAPLE-Werte^[5]

Zur Berechnung der Gitterenergie ist die Kenntnis des zugehörigen Madelung-Faktors notwendig^[17], der eine für eine Struktur charakteristische Zahl ist. Der MF-Wert setzt sich additiv aus partiellen Madelung-Faktoren (PMF) zusammen, z. B. ist

$$\text{MF}(\text{CaF}_2) = \text{PMF}(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot \text{PMF}(\text{F}^-) \quad (1)$$

[16] Vgl. z. B. R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 364, 263 (1969).

[17] Vgl. R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 95 (1966).

Aus den PMF-Werten lassen sich die zugehörigen MAPLE-Werte z. B. nach

$$\text{MAPLE}(\text{Ca}^{2+})\text{CaF}_2 = \frac{331.81 \cdot \text{PMF}(\text{Ca}^{2+})\text{CaF}_2}{d_{\text{Ca}-\text{F}}} \quad (2)$$

berechnen. Dabei ist $d_{\text{Ca}-\text{F}}$ (in Å) der kürzeste Abstand Kation-Anion, auf den alle MF- und PMF-Werte als Einheitsabstand bezogen sind (vgl. Tabelle 4). Der Faktor 331.81 bewirkt nach Größe und Dimension [$e^2 \cdot 10^8 \cdot N_A$] die Umrechnung in kcal/mol.

Tabelle 4. PMF- und MAPLE-Werte für CaF_2 ($d_{\text{Ca}-\text{F}} = 2.365$ Å).

Teilchen	PMF	MAPLE *MAPLE (kcal/mol)	
Ca^{2+}	3.276116	459.5	272
F^-	0.881337	123.6	292
$\Sigma (\text{CaF}_2)$	5.03879	706.7	

Der Zahlenwert für MAPLE hängt von der Geometrie der Ladungsverteilung im Kristallraum, der Größe der den einzelnen Teilchen zugeschriebenen Ladung und der Länge des Bezugsabstandes d ab. Um MAPLE-Werte verschiedener Strukturen und Teilchen unterschiedlicher Ladungsstufen vergleichen zu können, ist eine Reduktion auf Einheitsladung und Einheitsentfernung notwendig^[18]:

$${}^*\text{MAPLE} = \frac{\text{MAPLE}}{z_i^2} \cdot d_{\text{ki}} \quad (3)$$

z_i ist die Ladungsstufe des betrachteten Teilchens, d_{ki} der kürzeste Abstand Kation-Anion (in Å) (vgl. Tabelle 4). Die ${}^*\text{MAPLE}$ -Werte sind bei typischen „Koordinationsgittern“ eine Funktion von Q_i (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5. ${}^*\text{MAPLE}$ als Funktion von Q_i .

Q_i	${}^*\text{MAPLE}$ (kcal/mol)	Q_i	${}^*\text{MAPLE}$ (kcal/mol)
8	292	3	254
7	291	2	230
6	290	1.5	204
5	282	1.0	166
4	272		

Die angegebenen Werte sind bei binären Verbindungen repräsentativ, wenn der kürzeste Abstand Anion-Anion, d_{AA} , und der kürzeste Abstand Kation-Anion, d_{KA} , das Verhältnis $d_{\text{AA}}/d_{\text{KA}} = \sqrt{2}$ haben. Bei ternären Verbindungen treten Abweichungen auf, wenn die d_{ki} -Werte stark voneinander abweichen.

Für einfache Strukturen, bei denen alle kurzen Abstände Kation-Anion exakt gleich lang sind, gilt

$$Q_i \approx \sum_{j=1}^{j=j} n_j \cdot z_j/z_i \quad (4)$$

wobei z_j die Ladungsstufe der Nachbarn, n_j ihre Anzahl und z_i die Ladungsstufe des betrachteten Teilchens ist. Es ist also z. B. bei CaF_2 :

$$Q(\text{Ca}^{2+}) = 8 \times 1/2 = 4; Q(\text{F}^-) = 4 \times 2/1 = 8$$

[18] Diese Reduktion ist nur bei einfachen binären Verbindungs- typen streng richtig; vgl. [5].

Bei komplizierteren Strukturen sind die Abstände zu den „nächsten“ Nachbarn nicht unbedingt gleich lang (vgl. z. B. Tabelle 6). In solchen Fällen ist zur Berechnung von Q_i die empirische Gleichung

$$Q_i = \sum_{j=1}^{j=j} n_j \cdot z_j \cdot \left(\frac{d_{kj}}{d_j} \right)^6 \quad (5)$$

oft nützlich. Wieder haben n_j , z_j und d_j die genannte Bedeutung. d_{kj} ist der kürzeste aller Abstände vom betrachteten Teilchen zu anderen, d_j bezeichnet alle weiteren Abstände. Diese Q_i -Werte gestatten übrigens eine quantitative Formulierung des Paulingschen Neutralitätsprinzips.

Tabelle 6. Abstände $\text{Na}_{\text{II}}-\text{F}$ bei $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. — Die Koordinationsverhältnisse von Na_{II} in $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ sind ungewöhnlich kompliziert. Das „Spektrum“ der Abstände $\text{Na}_{\text{II}}-\text{F}$ beginnt mit 2.20_3 \AA ; eine definierte konventionelle Koordinationszahl kann nicht angegeben werden.

$d_{kj} (\text{\AA})$	Beitrag zu Q_i	EKZ
$2.20_3 \equiv d_{ki}$	1.000	1.000
2.324	0.726	1.7
2.330	0.714	2.4
2.442	0.539	3.0
2.454	0.523	3.5
2.670	0.316	3.8
2.774	0.251	4.1
2.859	0.209	4.3
3.125	0.123	4.4
3.524	0.060	4.5
3.535	0.059	4.5
3.982	0.029	4.5

Also ist $Q_i = 4.5$!

Hierfür nach Tabelle 5 für ${}^*\text{MAPLE}(\text{Na}^+)$ erwartet: 270 kcal/mol, gefunden: 277 kcal/mol.

Reduzierte MAPLE-Werte sind strukturspezifisch (vgl. das Beispiel AuF_3 in Tab. 7); sie erfassen wegen des relativ flachen Abfalls der potentiellen Energie mit $1/r$ auch die Fernordnung von Kollektiven. Die kombinierte Anwendung und Diskussion von MAPLE- und ${}^*\text{MAPLE}$ -Werten ist bei Kristallstrukturaufklärungen ein neues, oft wertvolles Hilfsmittel [19–21].

Tabelle 7. Abstände, MAPLE- und ${}^*\text{MAPLE}$ -Werte bei AuF_3 .

a) Abstände (\AA)

Teilchen	d_{kj}
$\text{Au}-\text{F}_{\text{I}}$	$2.03_5 (2\times); 3.94_2 (2\times)$
$\text{Au}-\text{F}_{\text{II}}$	$1.91_3 (2\times); 2.68_7 (2\times); 3.16_6 (2\times)$
$\text{Au}-\text{Au}$	$3.46_0 (2\times)$ (zum Vergleich)

$$\frac{d_{\text{Au}-\text{Au}}}{d_{\text{Au}-\text{F}}} = 1.80!$$

b) MAPLE-Werte (kcal/mol)

Teilchen	MAPLE	${}^*\text{MAPLE}$	für $Q_i=$	${}^*\text{MAPLE}$ (erwartet)
Au^{3+}	959.9	204	1.3	195
F_{I}^-	152.5	310 [a]	6.0	292
F_{II}^-	133.5	255	3.0	254

[a] Die Brückenstellung von F_{I} ist besonders deutlich am ${}^*\text{MAPLE}$ -Wert zu erkennen.

Auch typische Molekülgitter weitgehend kovalenter Verbindungen, z. B. BrF_3 oder XeF_2 , können mit solchen ${}^*\text{MAPLE}$ -Werten strukturgeometrisch in ihrer spezifischen Nah- und Fernordnung erfaßt werden, wenn man den Teilchen „Bilderbuch-Ladungen“ (entsprechend den Oxidationszahlen), z. B. $\text{Br}^{3+}(\text{F}^-)_3$, zuordnet (vgl. Tabelle 8 und das ergänzende Beispiel JCl_3 , Tabelle 9). Es geht ja nicht um die Absolutberechnung von Gitterenergien, sondern darum, strukturelle Sachverhalte in einer Zahl so auszudrücken, daß auch die Fernordnung berücksichtigt ist.

Tabelle 8. Abstände und MAPLE-Werte bei $\text{BrF}_3(\text{fest})$.

Teilchen	$d_{kj} (\text{\AA})$
$\text{Br}-\text{F}_{\text{I}}$	$1.71_5; 3.26_1 (2\times); 3.62_8 (2\times)$
$\text{Br}-\text{F}_{\text{II}}$	$1.84_7; 3.36_7 (2\times); 3.78_7 (2\times)$
$\text{Br}-\text{F}_{\text{III}}$	$1.84_2; 2.49_2; 3.51_0 (2\times)$
$\text{Br}-\text{Br}$	$4.04_5 (2\times)$ (zum Vergleich)

$$\frac{d_{\text{Br}-\text{Br}}}{d_{\text{Br}-\text{F}}} = 2.36$$

Teilchen	MAPLE (kcal/mol)	${}^*\text{MAPLE}$ (kcal/mol)
Br^{3+}	983	187
F_{I}^-	141	242
F_{II}^-	125	231
F_{III}^-	152	281 [a]

[a] Man erkennt, daß F_{III} zur Brückenbildung $\text{Br}-\text{F} \dots \text{Br}$ tendiert, was dann voll bei $\text{JCl}_3 = \text{J}_2\text{Cl}_6$ ausgeprägt ist (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9. Abstände und MAPLE-Werte bei $\text{JCl}_3(\text{fest})$.

Teilchen	$d_{kj} (\text{\AA})$
$\text{J}-\text{Cl}_{\text{I}}$	$2.67_8; 2.72_0; 3.83_2$
$\text{J}-\text{Cl}_{\text{II}}$	$2.38_5; 3.86_7$
$\text{J}-\text{Cl}_{\text{III}}$	$2.37_6; 4.03_0$

$$\frac{d_{\text{J}-\text{J}}}{d_{\text{J}-\text{Cl}}} = 1.70$$

Teilchen	MAPLE (kcal/mol)	${}^*\text{MAPLE}$ (kcal/mol)
J^{3+}	715	189
Cl_{I}	126	338 [a]
Cl_{II}	78 [b]	188
Cl_{III}	105	249

[a] Die Brückenstellung von Cl_{I} in $\text{J}_2\text{Cl}_6(\text{fest})$ ist am ${}^*\text{MAPLE}$ -Wert ersichtlich.

[b] Der anomal niedrige $\text{MAPLE}(\text{Cl}_{\text{II}})$ -Wert ist auffallend.

Selbst im Falle von Verbindungen wie Hg_2Cl_2 , B_2F_4 oder C_2H_6 sind ${}^*\text{MAPLE}$ -Berechnungen noch brauchbar, wenn man die Betrachtungsweise geeignet modifiziert [22].

8. ${}^*\text{MAPLE}$ -Werte, Q_i -Werte und Koordinationszahlen

Nach den Gleichungen (4) und (5) ist bei typischen „Koordinationsgittern“ Q_i mit der Zahl n_j der Nachbarn verknüpft; anhand Tabelle 5 kann jedem

[19] F. Stewner u. R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[20] K. Seeger u. R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[21] G. Ditttrich u. R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[22] R. Hoppe, unveröffentlicht.

MAPLE-Wert ein Q_i -Wert zugeordnet werden, woraus wiederum auf n_j geschlossen werden kann. Man erhält so auf einem von den „geometrischen Polyedermethoden“ ganz verschiedenen Weg Angaben über „effektive“ Koordinationszahlen, die naturgemäß ihrer Herkunft wegen auch anders zu bewerten sind. Es ist insbesondere Gleichung (5), die zu interessanten Aufschlüssen bei vergleichenden Betrachtungen an ähnlichen Varianten des gleichen Strukturtyps^[23] führt (siehe das Beispiel von NaJ in $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$; Tabelle 6).

Ganz analog kann man auch den „Madelung Part of Molecular Energy“ (MAPME) im Falle diskreter Moleküle oder Komplexe als Funktion von Q_i des Zentralteilchens auftragen (Abb. 16). Auf diesem

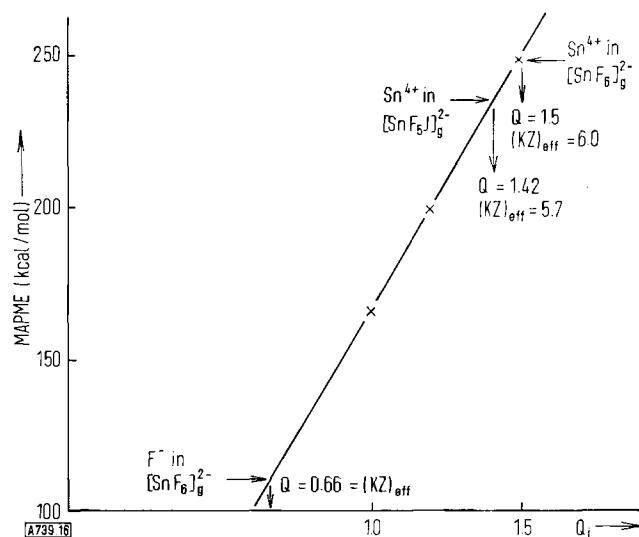


Abb. 16. Beziehung zwischen MAPME- und Q_i -Werten sowie „effektiven“ Koordinationszahlen.

Wege wird für Sn^{4+} in $[\text{SnF}_5\text{J}]^{2-}$, vgl. Abschnitt 2, als effektive Koordinationszahl der Wert 5.7 erhalten. Schließlich ist es so möglich, auch nach der EKZ von Liganden zu fragen! Für F^- in $[\text{SnF}_6]^{2-}$ ist das Ergebnis EKZ = 0.7.

[23] Vgl. [16] sowie H. Henkel u. R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 364, 253 (1969).

[24] B. Holmberg, Acta chem. scand. 20, 1082 (1966).

[25] Vgl. auch W. Barker, Acta crystallogr. A 24, 700 (1968). Unsere Werte zeigen zum Unterschied von Barkers Werten die Änderungen beim Übergang zu den einzelnen Alternativen im Detail.

9. Schlußbemerkung

MAPLE-Rechnungen kommt unmittelbar praktisches Interesse zu, wenn es sich um den Vergleich kommensurabler Strukturen handelt.

Als Beispiel sei die Strukturdiskussion von Holmberg an ScOF ^[24] erwähnt, wobei röntgenographisch und strukturchemisch kaum zwischen drei Alternativen unterschieden werden konnte. Die von uns berechneten MAPLE-Werte (vgl. Tabelle 10) zeigen deutlich, daß – in Übereinstimmung mit dem Vorschlag von Holmberg – nur die Alternative I ernsthaft in Betracht kommt^[25]. Ähnlich haben viele andere Beispiele den Wert der MAPLE-Rechnungen für detaillierte Strukturdiskussionen erwiesen^[22].

Tabelle 10. Zur Kristallstruktur von ScOF [24]: MAPLE-Werte in kcal/mol.

MAPLE	Alternative I	Alternative II	Alternative III (statistische Verteilung von O^{2-} und F^-)
Sc^{3+}	1122.0	1043.5	1083.3
O^{2-}	543.1	393.1	365.2
F^-	138.9	215.2	251.7
Σ	1804.0	1651.8	1700.2

Die Diskrepanz zwischen der Genauigkeit moderner röntgenographischer Strukturbestimmungen und der Möglichkeit, die Fülle der Ergebnisse auch nur halbquantitativ zu verstehen und kritisch zu interpretieren, ist verblüffend und seit den „goldenen Zwanzigerjahren“ mit ihrer einmalig fruchtbaren Symbiose von Physik, Chemie, Mineralogie und Kristallographie nie so eklatant gewesen wie heute. Gewiß, die Festkörperchemie im eigentlichen Sinne beginnt erst mit der Kristallchemie und ist in der Tat – unter dem Aspekt des experimentell arbeitenden Chemikers – weit mehr!

Solange jedoch „strukturchemische“ Erfahrungen nicht kritisch quantitativ beurteilt und auf Konsistenz oder Inkonsistenz mit Kommensurablen geprüft werden können, ist der Wert des Fortschritts zweifelhaft. Wir sind uns der Grenzen des hier betont einseitig eingenommenen strukturgeometrischen Standpunktes bewußt, hoffen aber immerhin, Diskussion zu initiieren.

Eingegangen am 21. August 1969 [A 739]