

- [50] Informations on Newspaper Technology 11, Nr. 15, 1. Aug. 1979.  
 [51] K. Tradowsky: Laser. 3. Aufl. Vogel-Verlag, Würzburg 1977.  
 [52] R. E. Gillespie, S. J. Lee, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 169, 116 (1979).  
 [53] T. S. Dunn, Lasers and Newspaper Platemaking, vorgetragen von R. E. Amtower, PIRA-Seminar, Surrey (England) 1975.  
 [54] R. E. Amtower, Vortrag, Electro-Optics/Laser '76, Conference and Exhibition, New York 1976.  
 [55] H.-W. Fraß, ZV + ZV, Zeitschrift für Presse und Werbung 1977, 1514.  
 [56] Druckspiegel 32, 780 (1977).  
 [57] J. O. H. Peterson, DOS 2500905 (1975), Scott Paper.  
 [58] Deutscher Drucker 10, Nr. 36, S. 24 (1974).  
 [59] Deutscher Drucker 15, Nr. 21, S. VII (1979).  
 [60] P. Grupen, H. Karius, H. W. Peters, R. Sommer, K. Maier, D. Preuß, E.-H. Rittberg in: Stand und Entwicklung der Faksimiletechnik. Forschungsbericht T 77-33, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn 1977, S. 25 ff.  
 [61] L. G. Larson, Vortrag, PIRA-Institut, London, 14. und 15. Sept. 1977.  
 [62] L. G. Larson, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 169, 22 (1979).  
 [63] F. W. Burkhardt, ZV + ZV, Zeitschrift für Presse und Werbung 1979, 1660.  
 [64] Zitiert nach F. A. Henglein: Grundriß der Chemischen Technik. 8. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1954, S. 22.

## Zur Formelsprache der Chemiker

Von Rudolf Hoppe<sup>[\*]</sup>

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

*Körper und Stimme verleiht die Schrift dem stummen Gedanken;  
 Durch der Jahrhunderte Strom trägt ihn das redende Blatt.  
 (Friedrich von Schiller)*

### 1. Einleitung

Vor über 160 Jahren schuf Jöns Jacob Berzelius in einem genialen Wurf die chemische Formelsprache, die wir noch heute, fast unverändert, benutzen. Neue Methoden, neue Stoffe, ganz andere Vorstellungen und moderne Theorien haben seither unsere Wissenschaft gewaltig verändert. Ist seine Formelsprache veraltet? Kann man sie ändern? Ist sie, insbesondere bei den Sachverhalten der Anorganischen Festkörperchemie, noch fähig zu beschreiben, was wir wissen, zu wissen verneinen oder wissen wollen?

Anders als andere Naturwissenschaften verwendet die Chemie neben mathematischen Symbolen ihr eigentümliche Formeln, z. B.  $C_6H_6$  oder  $NaCl$ , die zu Gleichungen (Beispiel:  $2KInO_2 + Na_2O = 2NaInO_2 + K_2O^{[1]}$ ) zusammengesetzt werden können. Solche Formeln und Gleichungen codieren in oft einfacher Weise qualitativ und quantitativ Erfahrungen. Sie regen darüber hinaus den Kundigen zu neuen Experimenten an, wenn landläufiger Erfahrung (Beispiel: Edelgase sind inert<sup>[2]</sup>) kritischer Zweifel ( $SnF_4$ ,  $SbF_5$ ,  $TeF_6$ ,

$IF_7$ ,  $Xe/F_2^{[3]}$ ) beigemischt und passend formuliert wird (hier:  $Xe + F_2 \rightleftharpoons XeF_2^{[4]}$ ).

Wir als Homo sapiens und damit ζῷον πολιτικόν unterscheiden uns von anderen Menschenartigen, womöglich gar von anderen Hominiden durch die Fähigkeit, nicht nur Empfindungen und Stimmungen, sondern in wohl artikulierter Lautsprache auch Erfahrung, Wissen und Erkenntnis an gleichartige andere weiterzugeben. Aber erst die Schrift, bei einigen Kulturen früh, bei anderen später erfunden, vielfach auch nur übernommen, ermöglicht eine weitgehend fehlerfreie, Vergangenheit mit Zukunft verbindende Information. Sie wurde bei drängender Kulturentwicklung, da die Sprache (zumindest früher) räumlich und zeitlich nur begrenzt wirken konnte, zum neuen Werkzeug, auch des forschenden Geistes.

Anders als die Sprache vermag es die Schrift, als gewaltige Klammer (z. B. ein so riesiges Reich wie China mit vielen verschiedenen Sprachen, Dialekten und Stämmen) zusammenzuschließen, was sonst leicht zerfallen würde. Sie erstattet dem Wissenden, über Generationen hinweg mit vorher unbekannter Genauigkeit von geistiger Tätigkeit (und anderem) zu berichten.

Es gibt freilich unterschiedliche Arten der Schrift. Pictogramme (Abb. 1 und 2) sind wichtige Vorstufen jener Schriftarten, die möglichst vielen möglichst viel übermitteln sollen (siehe auch Abb. 3).

[\*] Prof. Dr. R. Hoppe  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

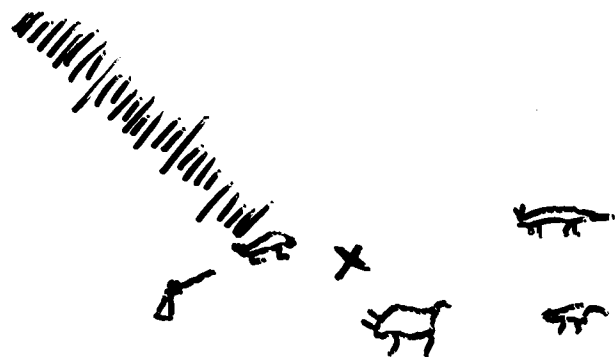


Abb. 1. „Tauschangebot“. Das Kreuz bedeutet gekreuzte, waffenfreie Hände, Gebärde für Handel/Tausch. Angeboten (rechts): Felle von Bison, Fischotter und Wiesel; gesucht (links): Flinte und 30 Biberfelle. Nach *G. Mallery*, Annu. Rep. Bureau Ethnol. (Washington) Vol. 4 (1882/83), Vol. 10 (1888/89).

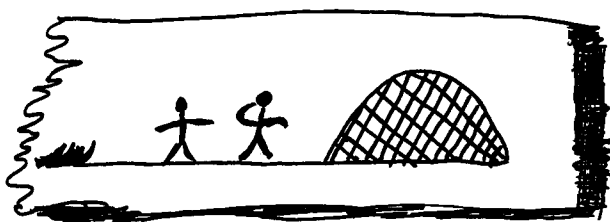


Abb. 2. „In dieser Hütte gibt es nichts zu essen, wir sind auf Jagd“. Linke Person: Gebärde des Verneinens; rechte Person: Gebärde des Essens mit Hinweis auf Hütte; links: Andeutung der Jagd (?). Nach *The Graphic Art of the Eskimos*, Annu. Rep. Board Regents Smithsonian Inst. 1895. Hoffmann, Washington 1897.

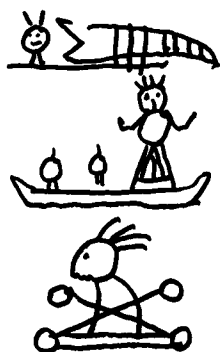


Abb. 3. Probe aus Walam Olum der Delaware Indianer aus voreuropäischer Zeit. Vgl. *H. Jensen*: Die Schrift in Vergangenheit und Gegenwart. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1958. [Gedächtnisstütze für den Text: „Die großen Fische, die zahlreichen, einige fraßen sie, die Mondfrau mit dem Boot, sie half komm! Sie kam, sie kam, half allen, Nanabusch (Gott des erwachenden Lebens) ist der Großvater aller, der Großvater der Wesen, der Großvater der Menschen, der Großvater des Schildkrötenstammes“ (Totemtier der Delaware: Schildkröte).]

Das Beispiel aus dem Notizbuch einer des Schreibens und Lesens unkundigen ostfriesischen Botenfrau (Abb. 4) zeigt jedoch, daß es einfache Möglichkeiten gibt, Informationen so zu speichern, daß sie nur wenigen (hier nur ihr selbst) verständlich sind oder gar sein sollen. Hierher gehören auch die Gaunerzinken (Abb. 5) und modern verschlüsselte Texte politischer Nachrichtendienste<sup>[5]</sup>.

Die Symbole der Alchymisten gehören zweifellos zu jenen Arten, Erfahrungen aufzuzeichnen, die nur Eingeweihten zugänglich sind (Abb. 6). Es ist durchaus glaubhaft, wie berichtet, daß der gleiche Autor unterschiedliche Zeichen verwendete, wenn er nur den engeren Kreis der Anhänger und Freunde oder auch „Konkurrenten“ informieren wollte.

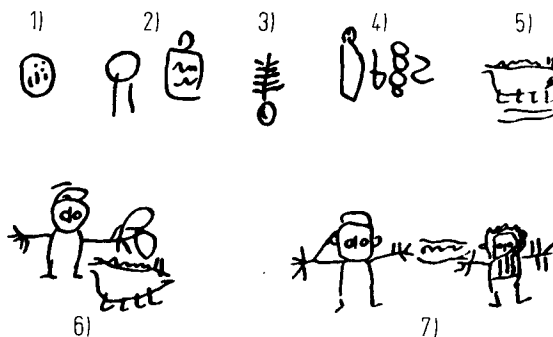


Abb. 4. Aus dem Bestellbuch einer ostfriesischen Botenfrau. Vgl. *Kosmos*, Handweiser für Naturfreunde, 1914, S. 225. [Bedeutung: 1) Reis; 2) Schiefertafel und Schwamm; 3) Porree; 4) Wein; 5) Speck, Schweinefleisch, Schmalz; 6) ein Mann soll kommen, um ein Schwein zu schlachten, und zwei zusätzliche Schweinsblasen mitbringen; 7) Brief des Dorfschmieds an seine Geliebte in der Stadt abgeben.]



Abb. 5. Aus „Der Mordbrenner Zeichen und Losungen, etwa bey Dreyhundert und vierzig ausgeschickt“. Nürnberg 1540. [Inhalt: Verhaftet (unter festem Dach, dreimal verhört, wegen Straßenraubes, bei Nacht, Hilfe erbeten, und zwar schnell (läuft nicht herum, sondern sogleich hierher und nehmt mich unter eure Hut?).]

Früher nicht erklärbare Unterschiede im chemischen Verhalten (z. B. des Zinns, wenn es relativ rein oder stärker bleihaltig war) wurden auch durch unterschiedliche Namen (hier: al quaşđır bzw. al kal'ı) angedeutet<sup>[6]</sup> (Das „kalaitische Blei“).

Mit dem Einzug der Waage und damit des quantitativ messenden Prinzips in die Chemie wurde der Zwang, die Zusammensetzung der Stoffe entsprechend dem analytischen Befund „additiv“ durch Symbole auszudrücken, mächtig. Vorschläge von *Hassenfratz* sowie *Adet*, aber auch von *Dalton*<sup>[7]</sup> waren zu willkürlich und schwerfällig. *Daltons* „Formeln“ (für CO<sub>2</sub> z. B. recht modern:  $\text{C} \odot \text{O} \odot \text{O}$ ) erschienen zu dem drucktechnisch nicht akzeptabel.

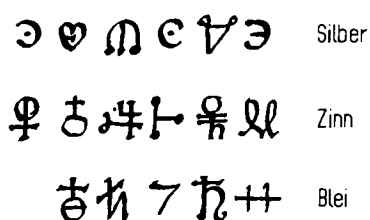


Abb. 6. Beispiele für alchymistische Symbole (Ag, Sn, Pb).

Es gehört zu den unvergänglichen Verdiensten von *Berzelius*<sup>[8]</sup>, 1813 den Grundstein unserer heutigen Formelsprache gelegt zu haben. Er schlug vor, Elemente durch *einen* (typische Nichtmetalle) oder *zwei* lateinische Buchstaben zu kennzeichnen – z. B. S, Sb, Se, Si, Sm, Sn, Sr –, von denen der erste, großgeschrieben, der Anfangsbuchstabe des wissenschaftlichen Namens, der zweite, kleingeschrieben, ergänzend ist. Die Zusammensetzung wurde, falls mehrere gleichartige Atome in einem Molekül vorhanden sind, zunächst durch hochgestellte Zahlen – z. B. CH<sub>4</sub> – angegeben. *Berzelius* hat aber sogleich in durchaus modern anmutender Weise Kürzel (z. B. Cy für Cyan oder A für Acetat) einge-

führt und den für ihn im Hinblick auf Atomgewichtsbestimmungen durch Analyse von Oxiden besonders wichtigen Sauerstoff mit Punkten bezeichnet, z. B.  $\text{S}^\bullet$  statt  $\text{SO}^2$ . Dadurch wurde es seinen Zeitgenossen nicht gerade leicht, die unschätzbaren Vorteile seines Systems sogleich ganz zu erkennen.

Diese Art, durch Zusammenfügen einzelner Charaktere Neues zu beschreiben, erinnert lebhaft an die Entstehung mancher Zeichen der chinesischen Schrift (Abb. 7). Auch hier führt die Duplikation, z. B.  $\text{ClCl}$  für das Molekül statt  $\text{Cl}$  für das Atom, im Grunde genommen zu so Verschiedenem, wie die Verdopplung des altchinesischen Zeichens für Weib,  $\text{女}$ , das Zeichen für Zank,  $\text{𡇗}$  (modern: 女女), ergibt.

alt	modern	Bedeutung	aus
	𡇗	Zwillinge	2 x Kind
	見見	zusammensehen	2 x sehen
	𣶒	Strom	3 x Wassergraben
	炎	sehr heiß	2 x Feuer

Abb. 7. Beispiele für chinesische Schriftzeichen.

Nach den bekannten Korrekturen an der ursprünglichen Schreibweise von *Berzelius*, wir schreiben ja heute  $\text{SO}_2$  oder als weiteres Beispiel  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  statt  $\text{K}^3\text{FeCy}^6$ , haben seine Formeln die Chemie bis in unsere Zeit hinein entscheidend geprägt. Mit der Benzolformel von *Kekulé*<sup>[9]</sup> und der Entdeckung des „asymmetrischen Kohlenstoffatoms“<sup>[10]</sup> traten dann sterische Gesichtspunkte stärker hervor, die etwas später von *Werner*<sup>[11]</sup> auch in die Anorganische Chemie hineingetragen wurden, Strukturformeln ergänzen seither die Summenformel nach *Berzelius*.

Dennoch, die Fülle von Informationen über den Aufbau chemischer Verbindungen und ihre Umsetzungen durch eine simple Summenformel wie  $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ist enorm und auch dem nur wenig Geübten weitgehend zugänglich!

## 2. Probleme der Anorganischen Festkörperchemie

Eine großartige, in ihren Folgen bis heute in die Vorstellungswelt vieler Chemiker nachwirkende Bestätigung fand die Zeichensprache von *Berzelius* in dem seinerzeit gegen *Berthollet* entschiedenen Streit über die Zusammensetzung chemischer Verbindungen. *Berthollet* hatte entgegen der Meinung von *Dalton* und *Berzelius* behauptet, daß die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen – die Voraussetzungen für die Wiedergabe analytischer Befunde durch einfache Formeln wie  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  – nicht immer gelten.

Wir wissen heute, wie recht er hatte. Selbst einfache Metalloxide können „gerade noch“ (Beispiel:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oder dürfen „kaum noch“ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) vereinfachend mit diesen Formeln charakterisiert werden, wie das klassische Beispiel von

„ $\text{FeO}$ “<sup>[12]</sup> zeigt. Bei  $\text{NbO}_{2.500-8}$  kann  $\delta$ , muß aber nicht von 0 verschieden sein, und das Ausmaß der maximalen Abweichung ist bei den verschiedenen Modifikationen, man kennt zur Zeit 25<sup>[13]</sup>, noch unterschiedlich, bei  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  z. B. ist  $0 \leq \delta \leq 0.011$ <sup>[14]</sup>. Andere Oxide, wie „ $\text{PbO}_2$ “ von großer technischer Bedeutung, sind zwar als Stoff bekannt, doch (noch) nicht als „reines Präparat“ oder gar als Einkristall mit einer der Formel entsprechenden Zusammensetzung dargestellt worden!<sup>[15]</sup>

Die Anorganische Festkörperchemie ist eine ausgesprochen junge Wissenschaft. Erst seit etwa 1930 wurden bei uns in chemischen Laboratorien wie denen von *Zintl* und *Klemm* röntgenographische Untersuchungen in Verbindung mit präparativen Arbeiten zur Herstellung neuer Stoffe durchgeführt, erst seit ungefähr zwanzig Jahren werden die modernen Methoden der Strukturaufklärung an Einkristallen hierbei angewendet. Mit der Kenntnis der Kristallstruktur kann aber erst Festkörperchemie im eigentlichen Sinne beginnen.

Damit dürfte zusammenhängen, daß in vielen Lehrbüchern Sachverhalte unberücksichtigt bleiben oder unzureichend dargelegt werden, die für Verbindungen eigentümlich sind, deren charakteristische Eigenschaften an den festen Zustand gebunden sind: Aus Molekülen bestehende Verbindungen wie Benzol kann man meist auf ganz verschiedenen Wegen synthetisieren. Die zunächst erhaltenen Präparate unterschiedlicher Güte können aber nachträglich gereinigt werden, so daß alle Proben schließlich im Rahmen der jeweiligen analytischen Genauigkeit „identisch“ sind.

Bei Festkörpern hingegen repräsentiert die Formel (Beispiel:  $\text{CsOH}$ ) zunächst die „Verbindung an sich“, fast im Sinne einer Idee *Platos*. Man kann auch hier auf ganz verschiedenen Wegen (z. B. Entwässerung von  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Umsetzung von metallischem Cs oder von  $\text{Cs}_2\text{O}$  mit der dafür berechneten Menge  $\text{H}_2\text{O}$ , Umsetzung von  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  mit  $\text{H}_2$ ) versuchen, Präparate von „ $\text{CsOH}$ “ darzustellen. Dabei spielt auch noch die Verfahrensweise eine Rolle ( $\text{Cs}_2\text{O}_2$  kann im  $\text{H}_2$ -Strom erwärmt oder im zugeschweißten Ag-Röhrchen unter  $\text{H}_2$  getempert werden, wobei es nur mit dem durch die Wand diffundierten und so abermals gereinigten  $\text{H}_2$  reagiert<sup>[16]</sup>). Eine anschließende Reinigung ist kaum möglich. Nicht einmal Proben, die auf gleichem Syntheseweg erhalten wurden, müssen (z. B. wegen unterschiedlicher Qualität des Ausgangsmaterials  $\text{Cs}_2\text{O}$  oder  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ ) „identisch“ sein. Neuere Befunde an  $\text{KCo}_2\text{O}_4$ <sup>[17]</sup> zeigten, daß nahezu jeder Einkristall zu einer von zwei Überstrukturen gehört, jedoch zusätzlich noch eine individuelle „Superüberstruktur“ aufwies<sup>[18]</sup>.

Erst moderne Untersuchungen mit dem hochauflösenden Elektronenmikroskop lassen die unglaubliche Kompliziertheit des Aufbaus einzelner Einkristalle hinsichtlich der Baufehler (und damit zusammenhängend: Zusammensetzung) erkennen (vgl. Abb. 8)<sup>[19]</sup>. So wird verständlich, daß weiterhin einfache Verbindungen als bekannt gelten, die noch der Darstellung harren.  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , seit dem Erscheinen des „Triumphwagen des Antimonii“<sup>[20]</sup> als Metalloxid bekannt, wurde erst kürzlich von *Jansen*<sup>[21]</sup> rein dargestellt; er erhielt auch erstmals „reines“  $\text{As}_2\text{O}_5$ <sup>[22]</sup>. Bemerkenswert ist, daß an den zuvor nicht zugänglichen Einkristallen nicht nur die Struktur aufgeklärt werden konnte, vielmehr sind zum Teil frapierende Änderungen im Verhalten festzustellen: So schmilzt  $\text{As}_2\text{O}_5$  nach früheren Angaben<sup>[23]</sup> bei  $330^\circ\text{C}$  unter Zersetzung, *Jansens* Proben schmelzen bei  $760^\circ\text{C}$  unzer-  
setzt!

$K_3PO_4$ , als Produkt der Titration von KOH mit  $H_3PO_4$  in Lösung – wie lange bekannt – erhältlich, wurde erst von uns<sup>[24]</sup> rein wasserfrei dargestellt;  $Na_3PO_4$ , ein technisches Produkt, wurde ebenfalls erst jetzt in Einkristallen<sup>[25]</sup> erhalten, die Darstellung „reiner“ Pulverproben ist noch immer nicht gelungen.

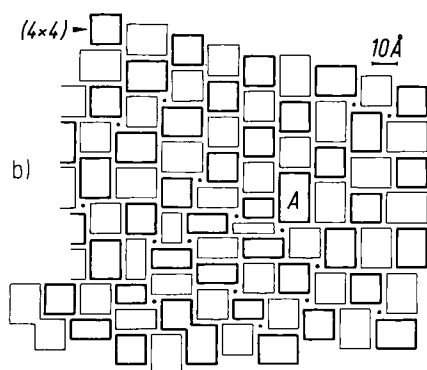
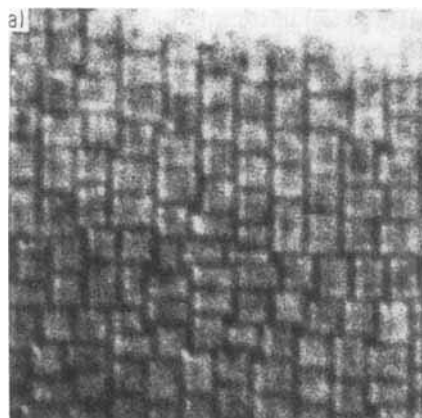


Abb. 8. a) Die elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme zeigt die Fehlordnung in einem  $WO_3$ -haltigen Niobpentoxid-Präparat, das bei  $780^\circ C$  aus der Gasphase abgeschieden wurde; durch den Einbau von  $WO_3$  ergibt sich  $O/\Sigma M = 2.53$  ( $M = Nb, W$ ). – b) Wie die Interpretation der Durchstrahlungsaufnahme zeigt, ist die Verknüpfung und die Größe der Bauelemente [„Blöcke“, bestehend aus  $(n \times m)$  M-O-Oktaedern] unregelmäßig. Für das metastabile Präparat sind ungewöhnliche Blockgrößen wie der  $(6 \times 4)$ -Block (A) mit  $O/M = 2.584$  und der benachbarte  $(5 \times 2)$ -Block mit  $O/M = 2.381$  charakteristisch. Bemerkenswert sind die bei  $(4 \times 5)$ -Blöcken ungewöhnliche Kantenverknüpfung sowie  $(4 \times 4)$ -Blöcke, die als typisches Bauelement der  $N-Nb_2O_5$ -Modifikation anzusehen sind.

Zur Zeit ermöglichen nur wenige Methoden – z. B. der Chemische Transport, das Zonenschmelzen, die Umkristallisation aus dem Flux – in besonderen Fällen die nachträgliche Reinigung von typischen Festkörpern. Hier ist noch eine schwierige Aufgabe experimentell zu lösen.

### 3. Schwächen der Berzelius-Notation

Jeder Chemiestudent kann nach wenigen Semestern erfassen, welche Fülle von Informationen über Aufbau, Symmetrie, Spektren, chemisches Verhalten und Reaktionswege bei kleineren Molekülen mit der Berzelius-Formel vermittelt wird, und wie weit damit die Eigenschaften von aus Molekülen bestehenden Verbindungen vorgegeben sind.

Eine Formel wie NaCl, CdS oder CuI läßt weder erkennen, welche Kristallstruktur die thermodynamisch beständige Form des Feststoffs hat, noch ob (und wenn ja, wieviele) andere Modifikationen auftreten und welches deren Strukturcharakteristika sein mögen. Sie täuscht, was weithin nicht genügend beachtet wird, gelegentlich sogar Falsches vor. CuS, das charakteristische Sulfid des Kupfers im Trennungsgang der Qualitativen Analyse, ist keineswegs entsprechend  $Cu^{2+}S^{2-}$  aufgebaut, sondern gemäß  $Cu^{2+}Cu_2^{+}(S_2)^{2-}S^{2-}$  ein in jeder Beziehung „gemischtvalentes“ Sulfid<sup>[26]</sup>.

Bei nichtmetallischen Elementen wie  $P_4$ <sup>[27]</sup>,  $S_8$ ,  $S_{12}$ <sup>[28]</sup> oder  $Cl_2$  ist eine erste Strukturinformation durch die Formel gegeben, bei Metallen wie Fe oder Mn nicht. Man muß wissen, welche Umwandlungen  $\alpha$ -Eisen beim Erhitzen durchläuft, und die Hypothese, daß jedes Metall, wenn es kubisch-raumzentriert kristallisiert, aus dieser Form heraus schmilzt<sup>[29]</sup>, läßt zwar „verstehen“, warum auch  $\delta$ -Fe (wie  $\alpha$ -Fe!) kubisch-raumzentriert kristallisiert – ein tieferes Verständnis fehlt hier jedoch ebenso wie im Hinblick auf die strukturellen Kapriolen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mangan<sup>[30]</sup>.

### 4. Zur chemischen Nomenklatur bei Festkörpern

Internationale Regeln für die Schreibweise chemischer Namen und Formeln sind unerlässlich für die Codierung und das Erstellen entsprechender Thesauren. Sie sind willkommene Hilfe bei der Vereinheitlichung des Anfängerunterrichtes. Sie sind ein Hemmschuh des Fortschritts, wenn statt  $K_2[PtCl_6]$  (oder konsequenter noch:  $[PtCl_6]K_2$ ) nicht auch  $KCl_3(Pt_{1/2})$  geschrieben werden darf. Die erste, stärker noch die zweite Formulierung betont, daß ein Komplex mit  $Pt^{4+}$  als Zentralion und  $Cl^-$  als Ligand vorliegt. Hierfür ist nahezu unwesentlich, ob die Elektroneutralität durch  $K^+$  oder irgendein anderes Ion, z. B.  $Cs^+$ , erreicht wird, allenfalls die unterschiedliche Löslichkeit beeinflusst dann das chemische Verhalten. Beide Formulierungen lassen jedoch nicht verstehen, warum hier  $K^+$  gegenüber  $Cl^-$  die Koordinationszahl (C.N.) 12 (!) statt 6 wie bei KCl aufweist. Dies abzuleiten gestattet (vgl. Abschnitt 8) die Schreibweise  $KCl_3(Pt_{1/2}) = KCl_{12/4}(Pt_{1/2})$ .

Warum schreiben wir  $Al_2O_3$ ? In memoriam Daltonscher Vorstellungen, die hier im Prinzip nicht zutreffen? Warum erwecken wir mit NaCl beim Anfänger den Eindruck, hier handele es sich wie bei HCl um eine aus Molekülen bestehende Verbindung? Warum schreiben wir nicht  $Al_{0.4}O_{0.6}$ ? Oder  $AlO_{3/2}$ ? Oder  $OAl_{2/3}$ ? Warum nicht  $Al_6O_9$ ?

Die Chemie ist eine Erfahrungswissenschaft. Ohne eigene und ohne Erfahrung anderer ist chemisches Arbeiten unmöglich. Aber Erfahrung, insbesondere in Formeln und Gleichungen codierte, gleicht einem Chitinpanzer, und je stärker dieser wird, um so geringer wird die Fähigkeit, ihn abzuwerfen und zu wachsen, d. h. Neues als solches zu erkennen und zu erfahren. Gerade dessen aber bedarf die so junge Wissenschaft Festkörperchemie unausgesetzt, und insbesondere durch den bereits Erfahrenen. Es gilt hier mehr als anderswo, nicht nur Neues zu suchen, sondern Bekanntes (oder genauer: bereits bekannt Geglaubtes) in Frage zu stellen. Hierzu ist es hilfreich, durch immer neue Schreibweisen, z. B.  $ClPt_{1/6}K_{4/12}$ , sich und womöglich auch andere zu schockieren.

Bei den folgenden Ausführungen werden daher kanonische Formel- und Nomenklaturvorschriften wie die IUPAC-Regeln nicht eingehalten.

## 5. Die Niggli-Notation

Viele haben versucht, die Berzelius-Formeln für Festkörper umzuändern. Besonders eindringlich und anschaulich ist die von Niggli vorgeschlagene Schreibweise. Er schrieb als erster<sup>[31]</sup>  $\text{SiO}_{4/2}$  statt  $\text{SiO}_2$  und erfand damit, was im folgenden das *Motiv der Funktionalität*, z. T. auch der *gegenseitigen Zuordnung* genannt wird. Er verwendete seine Notation freilich nur deskriptiv. Vielleicht verfiel selbst Niggli wie viele andere angesichts der faszinierenden Aspekte und Ergebnisse der röntgenographischen Strukturanalyse dem Zauber der Strukturbestimmungen.

## 6. Motive der Koordination

Mit Ausnahme von Stishovit<sup>[32]</sup> zeigen alle etwa 20 bekannten kristallinen Formen von  $\text{SiO}_2$  tetraedrische Umgebung von  $\text{Si}^{4+}$  durch  $4\text{O}^{2-}$ . Wir bezeichnen entsprechend  $\text{SiO}_4$  als Motiv der Koordination (Mo.C.) von  $\text{Si}^{4+}$  und analog  $\text{OSi}_2$  als Mo.C. von  $\text{O}^{2-}$  in  $\text{SiO}_2$ .

Für Stishovit gilt analog  $\text{SiO}_6$  bzw.  $\text{OSi}_3$ . Das gleiche Mo.C. finden wir bei  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ <sup>[33]</sup>, was verständlich wird, wenn wir unkonventionell  $\text{SiO}_6(\text{POP})$  schreiben, dem Brücken-O-Teilchen einen Sonderstatus zubilligen und verlangen, alle „terminalen“ O-Teilchen der  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Gruppen sollen Si gegenüber gleichwertig sein. Es schließt sich eine Reihe von Fragen an, z. B. die, ob oder wann bei Glasbildung statt des Mo.C.  $\text{SiO}_4$  auch  $\text{SiO}_5$  eine Rolle spielen könnte, oder welche Oxide des Siliciums  $\text{SiO}_n(\text{Y})$  bei geeignet gewähltem Y (statt POP) den Fall  $n=5$  zulassen und somit möglicherweise die bisher unbekannte C.N. 5 von Si gegen O repräsentieren? Gibt es dieses Mo.C. vielleicht gar bei  $\text{SiO}_2$  selbst? Tabelle 1 enthält die möglichen Daten für eine solche hypothetische Form von  $\text{SiO}_2$ , Abbildung 9 zeigt den Strukturentwurf.

Tabelle 1. Koordinationszahl 5 bei  $\text{SiO}_2 = \text{Si}(\text{O}1)_{3/3}(\text{O}2)_{2/2}$ , einer hypothetischen Form (vgl. Abb. 9) mit  $a=b=3.043$ ,  $c=3.220$  Å,  $\gamma=120^\circ$ .

Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) in kcal/mol			
	$\text{Si}(\text{O}1)_{3/3}(\text{O}2)_{2/2}$	$\alpha$ -Quarz	$\beta$ -Quarz
$\text{Si}^{4+}$	2277.6	2219	2209
$\text{O}(1)^{2-}$	688.8	$710 \times 2$	$703 \times 2$
$\text{O}(2)^{2-}$	643.7		
$\Sigma$	3610	3639	3615

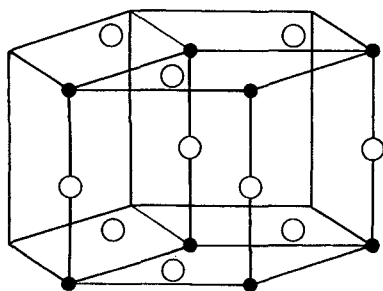


Abb. 9. Hypothetische Form von  $\text{SiO}_2$  mit C.N. 5 für Si gegen O (vgl. Tabelle 1).  $\text{Si}^{4+}$ : 0, 0, 0;  $\text{O}(1)^{2-}$ :  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ , 0;  $\text{O}(2)^{2-}$ : 0, 0,  $\frac{1}{2}$ .

Schließlich gehört die Suche nach dem Mo.C.  $\text{SiO}_3$ , z. B. in Form eines „Carbonat-analogen“ Silicats, in diesen Fragenkreis.

So formuliert zeigen bei klassischer Schreibweise unauffällige Verbindungen oft reizvolle Ansatzpunkte zu neuen Untersuchungen.  $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$  und  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  mit den isoelektronischen Ionen  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  scheinen „harmlose“ Iodate zu sein. Formuliert man diese Verbindungen hingegen als  $\text{MnO}_6(\text{I}_2)$  und  $\text{FeO}_9(\text{I}_3)$ , so sieht man sofort, daß wegen der Bevorzugung der C.N. 6 von  $\text{Fe}^{3+}$  gegen  $\text{O}^{2-}$  statt  $\text{FeO}_9(\text{I}_3)$  vielmehr  $\text{FeO}_6(\text{IO})_3$  zu erwarten ist, hier also die  $\text{IO}_3$ -Gruppen ungleichmäßig gegenüber  $\text{Fe}^{3+}$  agieren, wie die Strukturbestimmung<sup>[34]</sup> bestätigt, also Besonderheiten im physikalischen Verhalten von  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  möglich sind.

Angesichts der Vielfalt bekannter Formen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhebt sich die Frage, ob hier stets als Mo.C.  $\text{AlO}_6$  wie beim Korund vorliegt.

## 7. Motive der Funktionalität

Die Motive der Koordination (Mo.C.) sind in der Anorganischen Festkörperchemie fast stets „fiktive“ Größen. Selbst bei Inselsilicaten wie  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  kommen ja nicht im eigentlichen Sinne strikt „isolierte“ Gruppen  $\text{SiO}_4$  vor, vielmehr sind diese über gemeinsame  $\text{Mg}^{2+}$  (die Ionenladungen sind als Indikator für Oxidationsstufen oder Summen von solchen angegeben) dreidimensional zum Verband verknüpft. Formulierungen wie  $\text{SiO}_{4/2}$  nennen wir im folgenden Motive der Funktionalität (Mo.F.). Im Falle unseres Beispiels bedeutet die Formulierung, daß alle O bei den  $\text{SiO}_2$ -Formen (ohne Stishovit) je 2  $\text{Si}^{4+}$  verbrücken. Aufgrund der zu erwartenden C.N. 4 (sie trifft bei allen bisher bekannten Oxosilicaten zu) gilt für z. B.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  sicherlich  $\text{Si}(\text{O}1)_{2/1}(\text{O}2)_{2/2}$  als Mo.F.

Je einfacher zusammengesetzt ein Festkörper ist, um so geringer ist die Aussagekraft des Mo.F. Für  $\text{NaCl}$  mit  $\text{ClNa}_{6/6}$  gilt das gleiche Mo.F. wie für  $\text{NiAs}$  mit z. B.  $\text{NiAs}_{6/6}$ , obgleich ganz verschiedene Strukturen vorliegen. Sind bei binären Verbindungen hingegen funktionelle Unterschiede chemisch gleichartiger Teilchen zu erwarten, dann lassen die Mo.F. schnell solche Unterschiede erkennen.

Für  $\text{SnF}_4$ <sup>[35]</sup> ist aus mancherlei Gründen, z. T. wegen des relativ hohen Schmelzpunktes, nicht mit einer Molekülstruktur zu rechnen, vielmehr mit C.N. 6 von  $\text{Sn}^{4+}$  gegen  $\text{F}^-$ . Das führt unmittelbar zu  $\text{Sn}(\text{F}1)_{4/2}(\text{F}2)_{2/1}$  als Mo.F. von  $\text{Sn}^{4+}$ ; entsprechend wirken gemäß  $(\text{F}1)\text{Sn}_{2/4}$  die (F1) als Brücke, die (F2) sind terminal.

Bei Silicaten wie  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  oder  $\text{MgSiO}_3$  ist für  $\text{Si}^{4+}$  als Mo.F.  $\text{Si}(\text{O}1)_{2/1}(\text{O}2)_{2/2}$  zu erwarten, wieder also neben Brücken terminale Anionen.

## 8. Motive der gegenseitigen Zuordnung

Erst die Motive der gegenseitigen Zuordnung oder Adjunktion (Mo.A.) lassen strukturelle Einzelheiten oder Besonderheiten klar erkennen.

Es ist bisher unbekannt, welche Gründe im einzelnen dafür verantwortlich sind, wie ein vorgegebenes Motiv der Funktionalität (Mo.F.) im Realfall kristallographisch gelöst wird. Man muß sich bewußt machen, daß viele einfache Vor-

stellungen, wenngleich häufig belegt, nicht notwendig zutreffen müssen.

So müssen keineswegs bei einem Dichromat wie  $K_2[Cr_2O_7]$  zwangsläufig im Kristall alle Gruppen  $[Cr_2O_7]$  von gleicher Konformation sein; bei  $Sr[Cr_2O_7]$  wurde nachgewiesen<sup>[36]</sup>, daß die in Abbildung 10 angegebenen Konformationen im Verhältnis 1:1 auftreten.

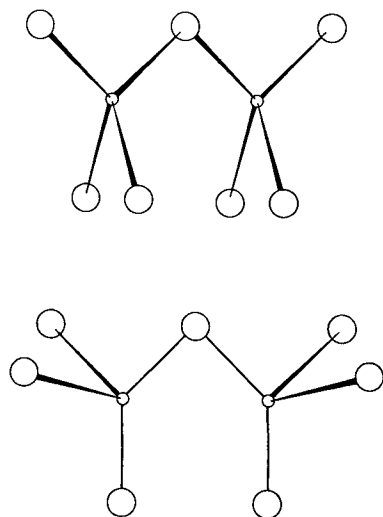


Abb. 10. Konformationen der  $Cr_2O_7$ -Gruppe bei  $Sr[Cr_2O_7]$ .

Also kann die kristallographische Beschreibung der gegenseitigen Zuordnung bei gegebenem Mo.F. selbst bei verwandten Verbindungen verschieden sein. Beispielsweise ist gemäß der Besetzung verschiedenanzahliger Punktlagen bei  $Na_2SiO_3$ <sup>[37]</sup> entsprechend  $Na_2Si(O1)_{2/2}(O2)_{2/1}$  die Ausgangssituation ganz verschieden von der für  $MgSiO_3$ , wo gemäß  $(Mg1)(Mg2)(Si1)(Si2)(O1)...(O6)$ <sup>[38]</sup> eine wesentlich kompliziertere kristallographische Situation vorliegt. In Tabelle 2 sind die Mo.A. dieser beiden „Metasilicate“ angegeben.

Daraus geht hervor, daß bei  $MgSiO_3$  für die Formulierung  $MgSiO_{2/2}O_{2/1}$  (Tabelle 2c) entweder die Koordinationszahl der terminalen  $O^{2-}$  kleiner als die der brückenbildenden wäre oder mit C.N. 4 gegenüber C.N. 2 (der Brücken- $O^{2-}$ ) gleich um 2 größer – beide Möglichkeiten sind erfahrungsgemäß unwahrscheinlich. Man sieht somit ein, warum die bei  $Na_2SiO_3$  vorhandene Gleichheit von Mo.F. und Mo.A. hier nicht gegeben ist, vielmehr die terminalen  $O^{2-}$  in zwei verschiedenen Sorten vorliegen, – nicht aber, warum auch zwei kristallographisch verschiedene Mg-Positionen notwendig sind, deren Unterschiede bei Derivaten wie Diopsid  $(MgCaSi_2O_6)$ <sup>[39]</sup> deutlicher hervortreten, obwohl man, wie hier nicht im einzelnen diskutiert werden soll, starke Zweifel daran haben mag, ob im Falle des Diopsids  $Ca^{2+}$  die C.N. 8 gegen  $O^{2-}$  zukommt (vgl. Tabelle 2e).

Interessant ist in diesem Zusammenhang  $BaSiO_3$ <sup>[40]</sup>, wo die Mo.A. (vgl. Tabelle 3) zeigen, daß die funktionell gleichen terminalen  $O^{2-}$  nun auch bezüglich ihrer C.N. gegenüber allen Kationen gleich sind. Dies setzt wegen der formal mit  $MgSiO_3$  übereinstimmenden Zusammensetzung voraus, daß die C.N. von  $Ba^{2+}$  nun 7 statt 6 ist.

Die Mo.A. lassen jedoch nicht nur deskriptiv schnell und leicht auch komplizierte kristallchemische Situationen erfassen, sie regen, was weit wichtiger erscheint, zu neuen Synthesen an und ermöglichen in gewisser Weise, deren Erfolgsaussichten abzuschätzen. Hierzu zwei Beispiele:

Tabelle 2. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $Na_2SiO_3$  und  $MgSiO_3$ .

a)  $Na_2Si(O1)_{2/1}(O2)_{2/2}$

	2(O1)	(O2)	C.N.
Si	2/1	2/2	4
2 Na	4/4	1/2	5
C.N.	5	4	

b)  $(Mg1)(Mg2)(Si1)(Si2)(O1)...(O6)$

	(O1)	(O2)	(O3)	(O4)	(O5)	(O6)	C.N.
(Si1)	1/1	1/1	2/2				4
(Si2)				1/1	1/1	2/2	4
(Mg1)	2/1	1/1		2/2	1/1		6
(Mg2)	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	6
C.N.	3	3	3	4	3	3	

c)  $MgSi(O1)_{2/1}(O2)_{2/2}$  (hypothetisch)

	2(O1)	(O2)	C.N.			2(O1)	(O2)	C.N.
Si	2/1	2/2	4	oder	Si	2/1	2/2	4
Mg	4/2	2/2	6		Mg	6/3		6
C.N.	3	4			C.N.	4	2	

d)  $MgSi(O1)(O2)(O3)$  (hypothetisch)

	(O1)	(O2)	(O3)	C.N.
Si	1/1	1/1	2/2	4
Mg	3/3	2/2	1/1	6
C.N.	4	3	3	

e) Diopsid,  $CaMgSi_2(O1)_2(O2)_2(O3)_2$ ; zusätzlich zu den Mo.A. sind Abstände [Å] angegeben.

	2(O1)	2(O2)	2(O3)		C.N.	E.C.N. [a]
Ca	2/1 2.44	2/1 2.34	2/1 2.52	$\left(\frac{2}{2.87}\right)$	6 (+2)	6.7
Mg	2/1 2.07	2/1 2.12	2/1 2.11		6	6.0
2 Si	1/1 1.54	1/1 1.59	1/1 1.64	1/1 1.76!	4	3.6!
C.N.	4	3	3 (+1)			

[a] E.C.N. = Effektive Koordinationszahl (ECoN: R. Hoppe, Z. Kristallogr., im Druck).

Tabelle 3. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $BaSiO_3 = BaSi(O1)(O2)(O3)$ .

	(O1)	(O2)	(O3)	C.N.
Si	2/2	1/1	1/1	4
Ba	1/1	3/3	3/3	7
C.N.	3	4	4	

## 8.1. Oxoniccolate(II) der Alkalimetalle

Zahlreiche Versuche, Oxoniccolate(III) wie  $KNiO_2$  darzustellen<sup>[41]</sup>, blieben bisher erfolglos, die Konstitution dabei erhaltener Produkte konnte nicht geklärt werden. Aufgrund präparativer Erwägungen versuchten wir zunächst die Synthese von  $Li_2NiO_2$ , was gelang<sup>[42]</sup>. Tabelle 4 enthält die Mo.A. und zeigt, daß C.N. 4 für  $Li^+$  notwendig zur sonst für  $Ni^{2+}$  in Oxiden nicht angetroffenen C.N. 4 führen muß, wenn man unterstellt, daß  $O^{2-}$  maximal sechs Kationen zugeordnet sein kann – eine häufig anzutreffende Situation, zu der es aber, z. B. bei  $K_4[Fe_2O_6]$ <sup>[43]</sup> und  $K_6[Mn_2O_6]$ <sup>[44]</sup>, zwei Oxiden mit  $Al_2Cl_6$ -analog gebauten diskreten Anionen, einzelne Gegenbeispiele gibt. Tabelle 5 zeigt, daß unter dieser

Prämisse bei  $K_2[NiO_2]$  – billigt man  $K^+$  statt der zu erwartenden C.N. 6 „nur“ 5 gegen  $O^{2-}$  zu – „isolierte“ Baugruppen  $^{0}_{\alpha}[NiO_{2/1}]$  auftreten könnten.

Tabelle 4. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $Li_2NiO_2$ .

	O	C.N.
Li	4/4	4
Ni	4/2	4
C.N.	6	

Tabelle 5. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $K_2NiO_2$ .

	O	C.N.
K	5/5	5
Ni	2/1	2
C.N.	6	

Bei der experimentell heiklen Synthese wurde von uns erstmals gezielt die bei Festkörperreaktionen sonst gefürchtete „Reaktion mit der Wand“ (hier: Ni-Bömbchen) erfolgreich ausgenutzt, um partielle Oxidation durch Restspuren von  $O_2$  auszuschließen. Die Strukturanalyse<sup>[45]</sup> ergab eine „aufgefüllte“ Molekülstruktur vom  $XeF_2$ -Typ<sup>[46]</sup>, nämlich Isotypie mit  $K_2[HgO_2]$ <sup>[47]</sup>, also das Vorliegen linearer,  $CO_2$ -analoger Hanteln mit erstaunlich kurzem Abstand  $d(Ni-O) = 1.68 \text{ \AA}$  (Rösselsprungbeziehung zwischen Ni und Hg im Periodensystem der Elemente!).

Die in diesem Zusammenhang besonders interessante Frage nach der Kristallstruktur von  $Na_2NiO_2$ <sup>[48]</sup> wurde erst kürzlich und auch nur für eine der beiden Modifikationen gelöst:  $\alpha$ - $Na_2NiO_2$  liegt „noch“ als eine Variante des  $Li_2NiO_2$ -Prinzips ( $PdCl_{4/2}$ -analoge Ketten  $^{1}_{\alpha}[NiO_{4/2}]$ ) vor<sup>[49]</sup>, wobei eines der beiden  $O^{2-}$  gegenüber den Kationen die C.N. 7 aufweist (vgl. Tabelle 6). Überraschend ist also bereits hier die Prämisse für das „Verständnis“ des Auftretens der C.N. 2 von Ni gegen O bei  $K_2NiO_2$  nicht erfüllt. Die Kristallstruktur von  $\beta$ - $Na_2NiO_2$  ist trotz aller Bemühungen noch unbekannt.

Tabelle 6. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $Na_2NiO_2$ .

	(O1)	(O2)	C.N.
(Na1)	2/2	3/3	5
(Na2)	2/2	2/2	4
Ni	2/2	2/2	4
C.N.	6	7	

Tabelle 8a. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $Na_{10}[Co_4O_9]$  (Modellvorschlag).

	(O1)	(O2)	(O3)	(O4)	(O5)	(O6)	(O7)	(O8)	(O9)	C.N.
(Co1)					1/1	1/1	1/1			3
(Co2)	1/1							1/1	1/1	3
(Co3)		1/1	1/1	1/1						3
(Co4)					1/1	1/1	1/1			3
(Na1)	1/1	1/1	1/1	1/1						4
(Na2)					1/1	1/1	1/1	1/1		4
(Na3)	1/1	1/1	1/1						1/1	4
(Na4)				1/1	1/1	1/1	1/1			4
(Na5)	1/1	1/1						1/1	1/1	4
(Na6)			1/1	1/1	1/1	1/1				4
(Na7)	1/1						1/1	1/1	1/1	4
(Na8)		1/1	1/1	1/1	1/1					4
(Na9)						1/1	1/1	1/1	1/1	4
(Na10)	1/1	1/1	1/1	1/1						4
C.N.	6	6	6	6	6	6	6	5	5	

8.2. Oxocobaltate(II) der Alkalimetalle

Es war seinerzeit für uns überraschend, daß  $Na_4[FeO_3]$ , das erste Oxoferrat(II), wiederum durch „Reaktion mit der Wand“ (hier: Fe-Inlett des Bömbchens) erhalten, unerwartet Carbonat-analoge diskrete Gruppen  $[FeO_3]$  zeigt<sup>[50]</sup>. Tabelle 7a läßt erkennen, warum die für  $Fe^{2+}$  ungewöhnlich niedri-

Tabelle 7a. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $Na_4[FeO_3]$ .

	(O1)	(O2)	(O3)	C.N.
(Na1)	1/1	2/2	1/1	4
(Na2)	2/2	1/1	1/1	4
(Na3)	1/1	1/1	1/1	3
(Na4)	1/1	1/1	2/2	4
Fe	1/1	1/1	1/1	3
C.N.	6	6	6	

Tabelle 7b. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $Na_4[CoO_3]$  [a].

	(O1)	(O2)	(O3)	(O4)	(O5)	(O6)	C.N.
(Co1)	1/1			1/1		1/1	3
(Co2)		1/1	1/1		1/1		3
(Na1)	1/1	1/1	1/1		1/1		4
(Na2)	1/1		1/1	1/1	1/1 (2.79)		3 (+1)
(Na3)		1/1	1/1	1/1		1/1 (2.80)	3 (+1)
(Na4)	1/1	1/1		1/1		1/1	4
(Na5)		1/1	1/1		1/1	1/1	4
(Na6)	1/1		1/1		1/1		3
(Na7)	1/1			1/1	1/1	1/1	4
(Na8)		1/1		1/1		1/1	3
C.N.	6	6	6	6	5 (+1)	5 (+1)	

[a] „Lange“ Abstände Na – O [Å] sind in Klammern angegeben.

ge C.N. 3 gegen  $O^{2-}$  auftritt. So gesehen erschien der mit der extrem schwierigen Synthese von Oxocobaltaten(II) der Alkalimetalle in Form von Einkristallen verbundene Aufwand lohnend. Die Synthese gelang, und wir fanden auch in  $Na_4[CoO_3]$ <sup>[51]</sup>  $CO_3^{2-}$ -analoge „Anionen“ (vgl. Tabelle 7b). Erhält man bei solchen Versuchen, wie geschehen, andere Oxide, z. B.  $Na_{10}Co_4O_9$ , so zeigt die einfachste Möglichkeit für die Mo.A. (Tabelle 8a), daß entweder nicht alle  $O^{2-}$  oder nicht alle  $Na^+$  koordinativ äquivalent sein können, wenn – wie bei  $Na_4[CoO_3]$  – die C.N. 3 von  $Co^{2+}$  gegen  $O^{2-}$  vorausgesetzt wird. Die Strukturaufklärung<sup>[52]</sup> ergab, daß gemäß Tabelle 8b ein Kompromiß zwischen beiden Grenzmöglichkeiten realisiert wird. Diesem ersten *Oligooxometallat* konnten wir soeben das erste Tetraaluminat  $Na_{14}[Al_4O_{13}]$ <sup>[53]</sup> hin-

Tabelle 8b. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$  (reale Struktur).

	(O1)	(O2)	(O3)	(O4)	(O5)	(O6)	(O7)	(O8)	(O9)	C.N.
(Co1)					1/1	1/1			1/1	3
(Co2)							1/1	1/1	1/1	3
(Co3)			1/1	1/1			1/1			3
(Co4)	1/1	1/1	1/1							3
(Na1)	1/1			1/1		1/1	1/1			4
(Na2)	1/1	1/1					1/1		1/1	4
(Na3)		1/1			2/2			1/1		4
(Na4)		1/1		2/2		1/1				4
(Na5)		1/1	1/1 (2.67 Å)		1/1			1/1	1/1	4+1
(Na6)			1/1		1/1		1/1	1/1		4
(Na7)	1/1		1/1			1/1			1/1	4
(Na8)		1/1			1/1	1/1	1/1			4
(Na9)	2/2			1/1					1/1	4
(Na10)			1/1			1/1		2/2		4
C.N.	6	6	5+1	5	6	6	6	6	6	

zufügen (vgl. Tabelle 9). In diesem Zusammenhang sei auch auf die „Insel-Oxometallate“  $\text{Na}_5[\text{FeO}_4]$ <sup>[54]</sup>,  $\text{Na}_5[\text{NiO}_4]$ <sup>[55]</sup> und das kürzlich dargestellte Zwischenglied  $\text{Na}_5[\text{CoO}_4]$ <sup>[56]</sup> hingewiesen (vgl. Tabelle 10).

ob diese nicht auch bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  zu verwirklichen ist. Infrage käme z. B.  $\text{GaO}_{3/3}\text{O}_{1/2}$  als Mo.A. Somit müßte aber, was angesichts der Struktur von  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ganz unwahrscheinlich ist, ein Teil der  $\text{O}^{2-}$  als Brücke zwischen zwei  $\text{Ga}^{3+}$  fungie-

Tabelle 9. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $\text{Na}_{14}[\text{Al}_4\text{O}_{13}]$ ; zusätzlich zu den Mo.A. sind Abstände [Å] angegeben.

	(O1)	(O2)	(O3)	(O4)	(O5)	(O6)	(O7)	C.N.
(Al1)	1/1 1.78	1/1 1.74			1/1 1.74		1/2 1.78	4
(Al2)	1/1 1.80		1/1 1.76	1/1 1.76		1/1 1.76		4
(Na1)		1/1 (1/1) 2.27 (2.66)			1/1 (1/1) 2.28 (2.64)		1/2 2.43	3+2
(Na2)	1/1 2.44	(1/1) (2.58)	1/1 2.27	(1/1) (2.66)	1/1 2.30			3+2
(Na3)			1/1 2.43	1/1 2.23		1/1 (1/1) 2.23 (2.36)		4
(Na4)	1/1 2.37	1/1 2.44			1/1 2.44		(1/2) (2.55)	3+1
(Na5)	(1/1) (2.80)		1/1 2.38	1/1 2.47		1/1 2.26		3+1
(Na6)			1/1 2.32	(1/1) (2.52)		1/1 (1/1) 2.37 (2.54)		2+2
(Na7)	1/1 2.44	1/1 2.25	(1/1) (2.75)	1/1 2.30	(1/1) (2.52)			3+2
C.N.	5+1	4+2	5+1	4+2	4+2	5+1	4+2	

Tabelle 10. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $\text{Na}_5[\text{CoO}_4]$ .

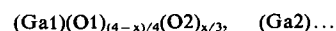
	(O1)	(O2)	(O3)	(O4)	C.N.
(Na1)	2/2	1/1		1/1	4
(Na2)	1/1		2/2	1/1	4
(Na3)	1/1	2/2		1/1	4
(Na4)	1/1		2/2	1/1	4
(Na5)		2/2	1/1	1/1	4
Co	1/1	1/1	1/1	1/1	4
C.N.	6	6	6	6	

## 9. Motive der gegenseitigen Verknüpfung

$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ist mit Korund isotyp. Diskutiert man den Aufbau möglicher anderer Formen von Galliumoxid, so könnte man in Hinblick darauf, daß bei Oxogallaten wie  $\text{KGaO}_2$ <sup>[57]</sup> die C.N. 4 von  $\text{Ga}^{3+}$  gegen  $\text{O}^{2-}$  vorliegt, durchaus fragen,

ren. Zwar sind solche Oxide bekannt, z. B.  $\text{Na}_8\text{Ga}_2\text{O}_7$ <sup>[58]</sup>, doch wird dort die Brückenposition von  $\text{O}^{2-}$  in der  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ -analogen Gruppe  $[\text{Ga}_2\text{O}_7]$  durch die zahlreichen  $\text{Na}^+$ -Partner dieses „kationenreichen Oxids“<sup>[59]</sup> erzwungen. Daher ist eine Realisierung von C.N. 4 bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nur möglich, wenn  $\text{Ga}^{3+}$  partiell C.N. 6 des Korundtyps beibehält, zumindest aber C.N. 5 adaptiert.

Geschildert sei die Argumentation für den einfachsten solcher Fälle, wo nur zwei Sorten von Ga-Teilchen unterschiedlicher Koordination im Verhältnis  $(\text{Ga1}):(\text{Ga2})=1:1$  vorhanden sind (für das Verhältnis 1:3 würde die Diskussion zum Spinelltyp führen). Entsprechend dem Mo.A.

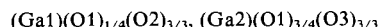


gibt es fünf verschiedene Möglichkeiten ( $x=0, 1, \dots, 4$ ) für  $(\text{Ga1})$ , wovon wir die mit  $x=0$  ausscheiden:  $(\text{Ga1})(\text{O1})_{4/4}$



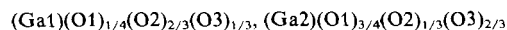
führt bei tetraedrischer Umgebung von (Ga1) entweder zu vom (Ga2)-Teil der Struktur strikt isolierten Schichten, die nur aus (Ga1) und (O1) bestehen, oder zum ZnS-Typ für diesen Teil der Struktur, der dann für (Ga2) und dessen O-Anteil nicht mehr Platz böte. Umgekehrt wäre bei  $x=0$  für (Ga2) z. B.  $(\text{Ga2})(\text{O2})_{6/3}$  zu formulieren, was wiederum auf „strikt isolierte“ Schichten wie bei  $\text{CdI}_2$  oder darauf hinausläufe, daß die dreidimensionale Verknüpfung z. B. des Rutiltyps vorläge, die keinen Platz für (Ga1) und dessen O-Anteil böte.

Von den restlichen Möglichkeiten, über deren Realisierungschancen gemäß den Mo.A. man analoge Aussagen machen kann, ist die mit  $x=3$  bei  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  verwirklicht:

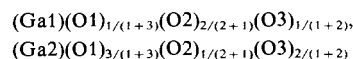


Zu C.N. 5 von (Ga2) würde  $(\text{Ga2})(\text{O1})_{3/4}(\text{O3})_{2/2}$  führen, doch haben wir die Möglichkeit solcher Brücken wie bei  $\text{Na}_8\text{Ga}_2\text{O}_7$  ja ausdrücklich ausgeschlossen.

Diese Mo.A. implizieren, daß (O1) notwendigerweise (Ga1) und (Ga2) miteinander verknüpft. Analog darf man erwarten, daß auch (O2) und (O3) jeweils beide Sorten von Ga-Teilchen verknüpfen. Diese Erwartung bringt das *Motiv der Verknüpfung* (Motif of knotting, Mo.K.) zum Ausdruck:



oder ausführlicher



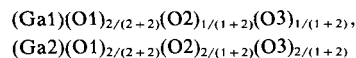
Hierbei bedeutet z. B.  $(\text{Ga1})(\text{O1})_{1/(1+3)}, \dots$ , daß (Ga1) als Nachbar ein (O1) hat, das seinerseits ein (Ga1) und drei (Ga2) miteinander verknüpft. Das Mo.A. zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

	(O1)	(O2)	(O3)	C.N.
(Ga1)	1/1	2/2	1/1	4
(Ga2)	3/3	1/1	2/3	6
C.N.	4	3	3	

Es sind die Mo.K., die bei detaillierter Diskussion im Einzelfall Aussagen darüber ermöglichen, ob ein auf dem Papier entworfenes Mo.A. geometrisch günstig realisiert werden kann.

Beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse bleibt unbeantwortet, warum die Möglichkeit



noch nicht gefunden wurde oder nicht realisierbar ist.

## 10. Kritische Zwischenbemerkung

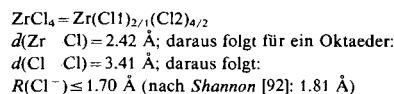
In den Abschnitten 6–9 sind vier Begriffe vorgestellt worden, von denen das Mo.C. nicht ganz der geläufigen Koordinationszahl entspricht. Eine Aussage über die Zahl der „Bindungspartner“, z. B.  $\text{SiO}_2$ , läßt sich in praxi nur schwer von der Frage trennen, wie diese räumlich angeordnet sind. Im Hinblick auf die schwierigen „tatsächlichen“ Aspekte einer

allgemeineren Diskussion von Kristallstrukturen auch einfach zusammengesetzter Verbindungen haben wir dies zuvor nicht erwähnt. Schon die Erörterung der Existenz einer unbekannten Form von  $\text{SiO}_2$  (gemäß  $\text{SiO}_{2/2}\text{O}_{3/3}$ ) macht aber deutlich, wie eng die Mo.C. mit den Mo.A. zusammenhängen. Die Mo.K. gestatten – will man gefundene Strukturen nicht nur als gegeben hinnehmen – Überlegungen anzustellen, in welchen Rahmen grundsätzlicher Möglichkeiten sie fallen. Der Preis dafür, daß man mit etwas Erfahrung die Mo.F. häufig (jedoch bei weitem nicht immer) leicht angeben kann, ist, daß sie oft keine konkreten Hinweise auf spezielle Strukturcharakteristika zu geben vermögen.

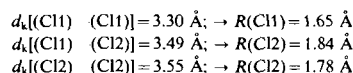
Man könnte daher vermuten, diesen Begriffen käme wesentlich nur formaler Charakter zu. Das ist nicht der Fall, wie wir anschließend an einem Beispiel zeigen wollen.

Zuvor sei daran erinnert, daß der Begriff des Atom-, Ionen- oder „kovalenten“ Radius über 50 Jahre alt ist. Seit der Frühzeit der Strukturbestimmungen weiß man aber auch, daß streng genommen weder eine Additivität von Radien noch von Volumina<sup>[60]</sup> anzutreffen ist, selbst bei den Alkalimetallhalogeniden nicht. Die Struktur von  $\text{ZrCl}_4$ <sup>[61]</sup> unterstreicht dies (vgl. Tabelle 12). Wie unterschiedlich innerhalb derselben Verbindung chemisch gleiche Teilchen fungieren können, zeige das Beispiel von  $\text{UF}_3$ <sup>[62]</sup> (Abb. 11 und 12).

Tabelle 12. Zur Struktur von  $\text{ZrCl}_4$  [61].

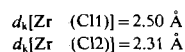


Für die jeweils kürzesten Abstände  $d_k$  gilt:



Folglich a):  $R(\text{Cl1}) < R(\text{Cl2})$

Für die Abstände  $\text{Zr} - \text{Cl}$  gilt:



Folglich b):  $R(\text{Cl1}) > R(\text{Cl2})$

a) widerspricht b)

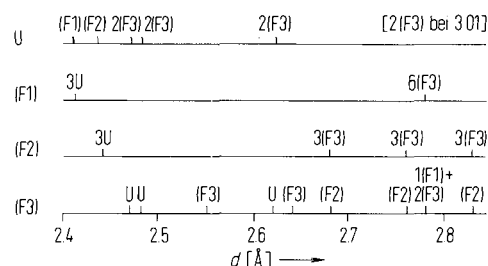


Abb. 11. Interatomare Abstände in  $\text{UF}_3$ .

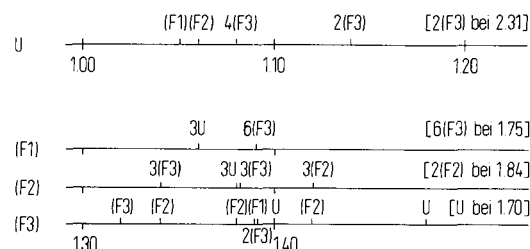


Abb. 12. Reduzierte Abstände in  $\text{UF}_3$ .

$$d(U-F)_{\text{red}} = d(U-F) \cdot \frac{R(U^{3+})}{R(U^{3+}) + R(F^-)}$$

$$d(F-U)_{\text{red}} = d(F-U) \cdot \frac{R(F^-)}{R(U^{3+}) + R(F^-)}$$

Unser Beispiel ist der Chemie des Thoriums entnommen und umfaßt die Fluoride  $\text{KNaThF}_6$ <sup>[63]</sup>,  $(\text{NH}_4)_3\text{ThF}_7$ <sup>[64]</sup>,  $(\text{NH}_4)_4\text{ThF}_8$ <sup>[65]</sup>,  $\text{K}_5\text{ThF}_9$ <sup>[66]</sup> sowie (als fluorärmste Verbindung eigentlich an den Beginn dieser nach steigendem Verhältnis F:Th geordneten Reihe gehörend)  $\text{K}_7\text{Th}_6\text{F}_{31}$ <sup>[67]</sup>. Die Mo.A. sind in den Tabellen 13–17 angegeben.

Tabelle 13. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $\text{KNaThF}_6 = \text{KNaTh}(\text{F1})_3(\text{F2})_3$ ; zusätzlich zu den Mo.A. sind Abstände [Å] angegeben.

	(F1)		(F2)	C.N.
K	3/1 2.7	3/1 2.8	3/1 2.9	9
Na	3/1 2.3		3/1 2.5	6
Th	3/1 2.3		3/1 2.4    3/1 2.4	9
C.N.	4		4	

Trotz des relativ kleinen Quotienten F:Th=6 hat  $\text{Th}^{4+}$  bei  $\text{KNaThF}_6$  zweifelsfrei die C.N. 9 gegen  $\text{F}^-$ . Die Mo.A. führen zu C.N. 4 gegenüber den Kationen für alle  $\text{F}^-$ . Die gleiche C.N. 9 weist  $\text{Th}^{4+}$  bei  $(\text{NH}_4)_3\text{ThF}_7$  auf, jedoch sind die beiden  $\text{NH}_4$ -Gruppen deutlich verschieden koordiniert, und solche Unterschiede gelten auch in bezug auf die C.N. der  $\text{F}^-$ , die bei  $(\text{NH}_4)_4\text{ThF}_8$ , ebenfalls C.N. 9 für  $\text{Th}^{4+}$ , wieder ausgeglichener sind. Unerwartet findet man bei der fluorreichsten Verbindung,  $\text{K}_5\text{ThF}_9$ , nur C.N. 8 für  $\text{Th}^{4+}$ , und „ohne zwingende Notwendigkeit“ sind (F7) 4 + 1 + 1  $\text{K}^+$  zugeordnet.

Noch überraschender ist freilich, daß auch bei der mit F:Th=5.17 fluorärmsten Verbindung,  $\text{K}_7\text{Th}_6\text{F}_{31}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  die C.N. 8 zeigt und andererseits aus ungeklärten Gründen (F6) trotz der „Fluorarmut“ weder zur C.N. von  $\text{Th}^{4+}$  noch von  $\text{K}^+$  beiträgt; es liegt wie bei Mischkristallen von  $\text{CaF}_2$  mit Fluoriden  $\text{MF}_3$  sowie bei  $\text{BiF}_3$ <sup>[68]</sup>, ein „lone ion“ vor.

Angesichts dieser unerklärlichen Widersprüche bei recht einfach zusammengesetzten Fluoriden vergleichbarer Art ist kaum zu erwarten, daß das Dunkel der Gründe, welche eine Kristallstruktur bestimmen, bald mit theoretischen Methoden aufgehellt werden kann. Man könnte unterstellen, die

Tabelle 14. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $(\text{NH}_4)_3\text{ThF}_7 = (\text{N1})(\text{N2})_2\text{Th}(\text{F1})_1(\text{F2})_1(\text{F3})_1(\text{F4})_2(\text{F5})_2$ ; zusätzlich zu den Mo.A. sind Abstände [Å] angegeben.

	(F1)		(F2)	(F3)		(F4)		(F5)		C.N.
Th	1/1 2.3		1/1 2.3	1/1 2.4		2/1 2.3		2/1 2.4	2/1 2.6	9
(N1)	1/1 3.0		1/1 2.7	1/1 3.2		2/1 2.9	2/1 3.0	2/1 2.9		9
(N2)	1/2 2.7		1/2 3.0	1/2 2.7    1/2 3.2		1/1 2.8	1/1 3.0	1/1 2.8		7
C.N.	4		4	6		5		4		

Tabelle 15. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $(\text{NH}_4)_4\text{ThF}_8 = (\text{N1})(\text{N2})(\text{N3})(\text{N4})\text{Th}(\text{F1})(\text{F2})(\text{F3})(\text{F4})(\text{F5})(\text{F6})(\text{F7})(\text{F8})$ ; zusätzlich zu den Mo.A. sind Abstände [Å] angegeben.

	(F1)		(F2)	(F3)		(F4)		(F5)		(F6)	(F7)		(F8)		C.N.
(N1)	1/1 2.7	1/1 2.9	1/1 2.9							1/1 2.7	1/1 3.1		1/1 2.8	1/1 2.9	7
(N2)	1/1 2.7			1/1 2.7	(1/1) (3.3)	1/1 3.1				1/1 2.7			1/1 2.7		5 + 1
(N3)			1/1 2.8	(1/1) (3.3)	(1/1) (3.2)			1/1 2.7	1/1 2.9	1/1 3.1	1/1 2.9		1/1 2.6		6 + 2
(N4)			1/1 3.0		1/1 2.7	1/1 2.8		1/1 2.7					1/1 2.7		5
Th	1/1 2.4		1/1 2.3	1/1 2.3		1/1 2.4    1/1 2.4	1/1 2.3			1/1 2.4	1/1 2.4	1/1 2.4			9
C.N.	4		4 + 1	4 + 1		4		4		4	4		5		

F(4) F(4)=2.48 Å! F(7) F(7)=2.54 Å

Tabelle 16. Motive der gegenseitigen Zuordnung:  $\beta\text{-K}_5\text{ThF}_9 = (\text{K1})(\text{K2})_2(\text{K3})_2\text{Th}(\text{F1})(\text{F2})(\text{F3})(\text{F4})(\text{F5})(\text{F6})_2(\text{F7})_2$ ; zusätzlich zu den Mo.A. sind Abstände [Å] angegeben.

	(F1)	(F2)	(F3)	(F4)	(F5)		(F6)	(F7)		C.N.
(K1)			1/1 2.9		1/1 2.8	1/1 3.0	2/1 2.6	2/1 2.6		7
(K2)	1/2 2.9	1/2 2.8	1/2 2.7	1/2 2.7	1/2 2.6		1/1 2.6	(1/1) (3.0)	(1/1) (3.2)	6 + 1 (+1)
(K3)	1/2 2.7	1/2 2.8	1/2 2.8	1/2 2.8	1/2 2.6		(1/1) (3.0)	(1/1) (3.2)	1/2 2.6	6 + 1 (+1)
Th	1/1 2.3	1/1 2.3	1/1 2.3	1/1 2.4			2/1 2.3	2/1 2.3		8
C.N.	5	5	6	5	6		3 (1 + 1)		4 + 1 (+1)	

Tabelle 17. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $\text{K}_7\text{Th}_6\text{F}_{31} = (\text{K1})_6(\text{K2})_1(\text{Th1})_6(\text{F1})_6(\text{F2})_6(\text{F3})_6(\text{F4})_6(\text{F5})_6(\text{F6})_1$ ; zusätzlich zu den Mo.A. sind Abstände [Å] angegeben.

	(F1)		(F2)		(F3)			(F4)		(F5)		(F6)	C.N.
(K1)	1/1 2.8	1/1 2.8	1/1 2.6	1/1 2.7	1/1 2.7	1/1 2.7	1/1 2.7	$\begin{pmatrix} 1/1 \\ 3.3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/1 \\ 3.3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/1 \\ 3.2 \end{pmatrix}$			7 (+3)
(K2)			6/1 2.7					$\begin{pmatrix} 6/1 \\ 3.4 \end{pmatrix}$					6 (+6)
Th	1/1 2.4	1/1 2.4	1/1 2.2		1/1 2.2			1/1 2.3	1/1 2.4	1/1 2.3	1/1 2.3	$\begin{pmatrix} 1/6 \\ 3.0 \end{pmatrix}$	8 (+1)
C.N.	4		4		4			2+3		2+1		0	

Strukturanalysen an diesen Thoriumfluoriden seien nicht von kompatibler Genauigkeit. Berechnungen des Madelung-Anteils der Gitterenergie (MAPLE)<sup>[69]</sup> ermöglichen in solchen Fällen eine Überprüfung ohne neue Experimente. Wir haben die MAPLE-Werte berechnet und daraus durch Differenzbildung (mit  $\text{NH}_4\text{F}$  als  $\text{N}^+\text{F}^-$ , da die H-Positionen bei  $(\text{NH}_4)_3\text{ThF}_7$  und  $(\text{NH}_4)_4\text{ThF}_8$  noch unbekannt sind) z. B. gemäß  $\text{MAPLE}(\text{KNaThF}_6) - \text{MAPLE}(\text{KF}) - \text{MAPLE}(\text{NaF})$  jeweils  $\text{MAPLE}(\text{ThF}_4)$  erhalten. Nun ist zwar die Kristallstruktur von  $\text{ThF}_4$  selbst noch unbekannt, die Übereinstimmung der Werte für  $\text{MAPLE}(\text{ThF}_4)$  ist aber so gut, daß Strukturbestimmungen vergleichbarer Güte vorliegen sollten (vgl. Tabelle 18).

Tabelle 18. Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) von  $\text{ThF}_4$  [kcal/mol].

	MAPLE ( $\text{ThF}_4$ )
$\text{KNaThF}_6$	2095
$(\text{NH}_4)_3\text{ThF}_7$	2107
$(\text{NH}_4)_4\text{ThF}_8$	2109
$\beta\text{-K}_2\text{ThF}_9$	2095
$\text{K}_7\text{Th}_6\text{F}_{31}$	2104
Mittelwert	2102

## 11. Motive der räumlichen Anordnung

Die unterschiedliche Größe verschiedener Teilchen wirft Fragen auf, die bisher nicht berücksichtigt wurden. Das Beispiel der Reihe  $\text{NiO}$  ( $d(\text{Ni}-\text{O}) = 1.98 \text{ Å}$ ),  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  ( $1.84 \text{ Å}$ ) und  $\text{K}_2\text{NiO}_2$  ( $1.68 \text{ Å}$ ) – vgl. dazu Abschnitt 8.1 – zeigt, wie stark Abstandsänderungen (und damit solche von „Radien“) bei Änderungen der Koordinationszahlen sein können, wie schwierig es daher ist, eine Strukturargumentation auf Radien – welcher Art auch immer – aufzubauen (es sei denn, man wüßte nichts Besseres: „Eine schlechte Schätzung ist besser als keine“).

Wir werden deshalb solche Argumente hier nur „implizit“ verwenden.

Der Fragenkomplex, in wesentlichen Teilen noch unerforscht, möge zunächst an einem Beispiel skizziert und dann an einem anderen ausführlich so behandelt werden, wie man es zur Zeit günstigstenfalls kann.

### 11.1. Beispiel $\text{Cs}_2\text{PbO}_3$

$\text{BaPbO}_3$ , bisher nur als Pulver erhalten, gehört – ob streng kubisch<sup>[70]</sup>, was fraglich erscheint, oder nicht<sup>[71]</sup> – zweifellos zur Perowskit-Familie<sup>[72]</sup>. Der Grundtyp ( $\text{ReO}_3$ -Typ, vgl. Abb. 13) ist durch das Motiv  ${}^3_4[\text{PbO}_{6/3}]$  charakterisiert und

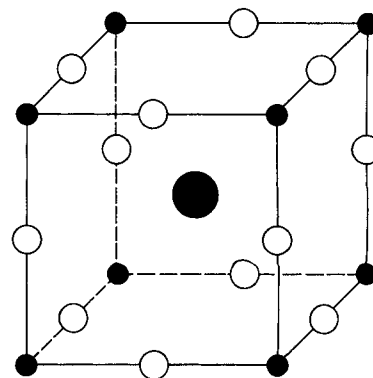


Abb. 13.  $\text{ReO}_3$ -Typ ( $\bullet$ :  $\text{Re}^{6+}$ ,  $\circ$ :  $\text{O}^{2-}$ ) mit der bei Vertretern des Perowskit-Typs besetzten „großen“ Lücke ( $\bullet$ ).

weist eine große Lücke pro  $\text{Pb}^{4+}$  auf, die durch entsprechend große Kationen, hier  $\text{Ba}^{2+}$ , besetzt werden kann. Bei  $\text{Cs}_2\text{PbO}_3$ <sup>[73]</sup> könnte wegen des Vorhandenseins zweier solch großer Kationen entweder eine nach unserer Kenntnis unwahrscheinliche, auch geometrisch kaum zu realisierende

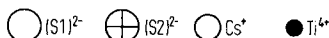
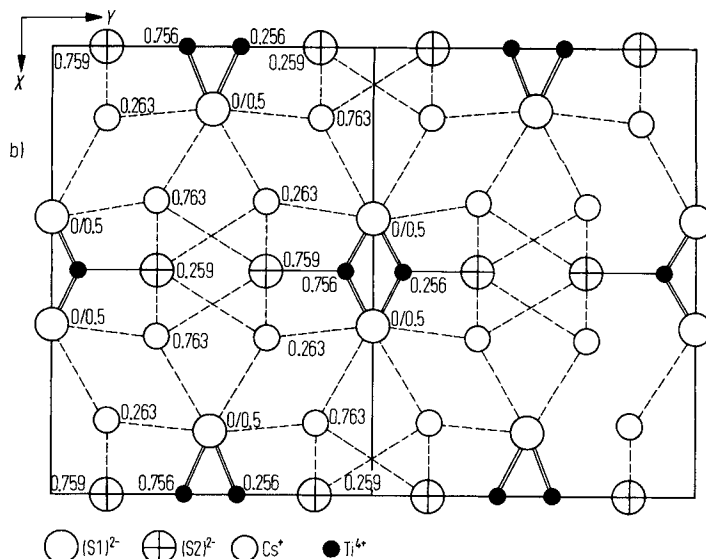
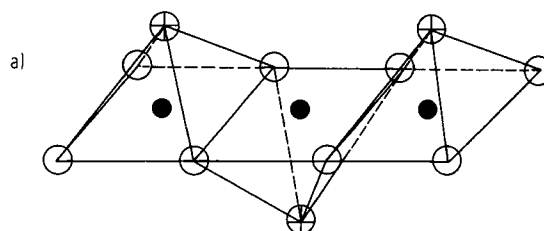


Abb. 14. Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\text{TiS}_3$  ( $\text{Cs}_2\text{PbO}_3$ -Typ). a) Motiv der Kette. b) Projektion auf [001], Höhenangaben in  $z/c$ .

Schichtstruktur gemäß  ${}^2_4[\text{PbO}_{6/3}]$  vorliegen, oder aber es muß eine drastische Änderung der C.N. von  $\text{Pb}^{4+}$  eintreten. Letzteres ist der Fall. Gemäß  ${}^1_4[\text{PbO}_{4/2}\text{O}_{1/1}]$  findet man Ketten vom  $\text{PdCl}_2$ -Typ, wobei (elektrostatisch „günstig“) *alternierend* ein zusätzliches O pro Pb dessen Umgebung zur tetragonalen Pyramide ergänzt (vgl. Abb. 14a).

Dieses Prinzip löst nicht nur hier die Strukturschwierigkeiten, vielmehr reicht es als „Durchläufer“ bis zu Thiotitanaten(IV) wie  $\text{Cs}_2\text{TiS}_3$ <sup>[74]</sup> (vgl. Abb. 14b).

## 11.2. Beispiel $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$

Es ist lange bekannt, daß sich  $\text{HgS}$  in Lösungen der Alkalimetallsulfide löst und z. B. nach Fällung als Metacinnabarit durch „Umkochen“ in Zinnober, die beständigere Form, umgewandelt werden kann. Thiomercurate blieben im Gegensatz zu Thiozincaten wie  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$ <sup>[75]</sup> oder Thiocadmaten wie  $\text{BaCdS}_2$ <sup>[76]</sup> strukturell lange unerforscht. Nach früheren Versuchen<sup>[77]</sup> haben wir die Darstellung und Untersuchung solcher Stoffe neuerlich in Angriff genommen und nach  $\text{A}_6[\text{HgX}_4]$  mit  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  und  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ <sup>[78]</sup> jetzt auch Bariumthiomercurate, nämlich  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ <sup>[79]</sup> und  $\text{BaHgS}_2$ <sup>[80]</sup>, synthetisiert und ihre Struktur aufgeklärt.

Tabelle 20. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ .

	(S1)			(S2)						(S3)				
	a	b	c	a	b	c	d	e	f	a	b	c	d	e
(Ba1) [a]	5/5	4/4	3/3	5/5	4/4	3/3	2/2	1/1	0/0	4/4	3/3	2/2	1/1	0/0
(Ba2) [a]	0/0	1/1	2/2	0/0	1/1	2/2	3/3	4/4	5/5	0/0	1/1	2/2	3/3	4/4
Hg	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	2/2	2/2	2/2	2/2	2/2
C.N.	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6

[a] Die Kombinationen (Ba1) 0/0, 1/1, 2/2 und (Ba2) 5/5, 4/4, 3/3 bedeuten nur Umnummerierung der Ba.

Aufgrund der Vergleichsmöglichkeiten mit  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  wählen wir als Beispiel hier  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ .

*Vorbemerkung:* Bei der folgenden Diskussion werden alle zuvor eingeführten Begriffe verwendet. Es wird zu zeigen versucht, wie sich die Motive der räumlichen Anordnung (Mo.st.A.) „zwangsläufig“ ergeben, wenn man auf Erfahrung basierende Annahmen macht. Dabei soll auch nach Möglichkeit hervorgehoben werden, an welcher Stelle entscheidende „Weichen“ auftreten.

1. *Annahme:* Die strukturelle Situation sei durch die Notation  $(\text{Ba1})(\text{Ba2})\text{Hg}(\text{S1})(\text{S2})(\text{S3})$  gegeben; einfachere [z. B.  $\text{Ba}_2\text{Hg}(\text{S1})(\text{S2})(\text{S3})$ ] oder kompliziertere [hier z. B.  $(\text{Ba1})_2(\text{Ba2})_2(\text{Hg1})(\text{Hg2})(\text{S1})_2(\text{S2})_2(\text{S3})(\text{S4})$ ] seien ausgeschlossen.

2. *Annahme:* Die C.N. von  $\text{Hg}^{2+}$  gegen  $\text{S}^{2-}$  sei 4, das Mo.C. ein Tetraeder. Begründung:  $\text{HgS}$  ist in zwei Modifikationen bekannt, bei denen C.N. für Hg 2 und 4 beträgt. Da  $\text{BaHgS}_3$  eine schwefelreichere Verbindung ist, erscheint die Annahme plausibel.

3. *Annahme:* Alle  $\text{S}^{2-}$  haben gegenüber den Kationen C.N. 6. Begründung: Gemäß  $\text{Ba}_2\text{S}_3(\text{Hg})$  liegt ja fast ein  $\text{BaS}$ -Derivat vor;  $\text{BaS}$  hat  $\text{NaCl}$ -Struktur.

4. *Annahme:* Das Mo.C. für  $\text{S}^{2-}$  sei ein (verzerrtes) Oktaeder, kein trigonales Prisma. Dadurch wird (vgl. Tabelle 19) eine Vielzahl anderer Möglichkeiten ausgeschlossen.

Begründung: Die Umgebung eines Anions durch sechs Kationen in Form eines trigonalen Prismas ist weniger häufig.

Tabelle 19. Mögliche Kombinationen der Koordinationspolyeder Oktaeder (O) und trigonales Prisma (TP) um Schwefel bei  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ .

(S1)	(S2)	(S3)
O	O	O
TP	O	O
O	TP	O
O	O	TP
TP	TP	O
TP	O	TP
O	TP	TP
TP	TP	TP

5. *Annahme:* Es soll C.N. (Ba1) = C.N. (Ba2) sein.

Für diese willkürliche Annahme spricht nur die Einfachheit. Auch bei  $\text{BaHgS}_2$  ist sie erfüllt.

1. *Folgerung:* Dann gibt es, wie Tabelle 20 zeigt, insgesamt 90 Möglichkeiten für die entsprechenden Mo.A.

2. *Folgerung:* Hat (Ba1) als Motiv der Koordination  $(\text{Ba1})(\text{S1})_m(\text{S2})_n(\text{S3})_p$ , so folgt  $(\text{Ba2})(\text{S1})_{5-m}(\text{S2})_{5-n}(\text{S3})_{4-p}$ .

6. *Annahme:* Dabei sei  $m, n, p \neq 0$ .

Begründung: Es ist plausibel, bei einem Sulfid mit dem Verhältnis  $\sum \text{Kationen} : \sum \text{Anionen} = 1$  anzunehmen, daß jedes  $\text{S}^{2-}$  von jeder Sorte der Kationen zumindest eines als Nachbarn hat. Das Beispiel der Thoriumfluoride (Abschnitt 10) zeigt jedoch, wie unsicher dieser Schluß ist.

3. *Folgerung:* Demnach ist C.N.(Ba1) = C.N.(Ba2) = 7.

Es verbleiben dann nur die in Tabelle 21 angegebenen Möglichkeiten. Von diesen ist (a) mit (e) identisch [gleichzeitige Umnummerierung von (Ba1) und (Ba2) sowie (S1) und (S2)].

Tabelle 21. Verbleibende Motive der gegenseitigen Zuordnung für Ba bei  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ ; C.N.(Ba1) = C.N.(Ba2) = 7.

	(Ba1):			(Ba2):		
	(S1)	(S2)	(S3)	(S1)	(S2)	(S3)
(a)	4/4	2/2	1/1	1/1	3/3	3/3
(b)	4/4	1/1	2/2	1/1	4/4	2/2
(c)	3/3	3/3	1/1	2/2	2/2	3/3
(d)	3/3	2/2	2/2	2/2	3/3	3/3
(e)	3/3	1/1	3/3	2/2	4/4	1/1

7. *Annahme:* Im annähernd oktaedrischen Koordinationspolyeder um (S3) nehmen die beiden Hg *cis*-Position ein.

Begründung: Beide Modifikationen von HgS zeigen HgSHg-Valenzwinkel um  $100^\circ$ . Die Bindung Hg—S hat im Gegensatz zu S—Ba kovalenten Charakter.

4. *Folgerung:* Wegen  $\text{Hg}(\text{S3})_{2/2}$  sowie  $(\text{S3})\text{Hg}_{2/2}$  kann nur entweder eine Doppelgruppe (Abb. 15) oder eine eindimensionale Kette von Oktaedern (Abb. 16) vorliegen.

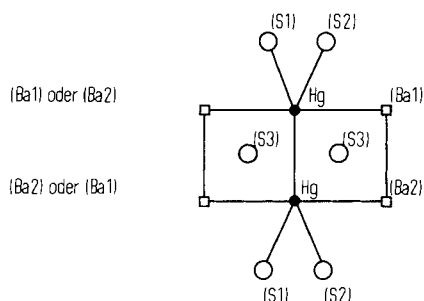


Abb. 15. Doppelgruppe  $(\text{Ba1})_2(\text{Ba2})_2\text{Hg}_2(\text{S1})_2(\text{S2})_2(\text{S3})_2$ .

5. *Folgerung:* Die Doppelgruppe in Abbildung 15 hat bereits die Zusammensetzung  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ , und zum Aufbau des sicher dreidimensionalen Verbandes steht kein weiteres Ba zur Verfügung. Daher bietet sie keine Möglichkeit zum sinnvollen Arrangement (vgl. Abb. 17).

Feststellung: Eine Kette gemäß Abbildung 16a oder 16b kann, wie man am Modell sofort sieht, nicht zum dreidimensionalen Verbund führen, da sich (S1) und (S2) verschiedener solcher Ketten sterisch hindern.

6. *Folgerung:* Es verbleiben demnach nur die der Abbildung 18 entsprechenden zwei Möglichkeiten:

- a) entweder sind die das Koordinationspolyeder um (S3) zum verzerrten Oktaeder ergänzenden Ba-Teilchen *gleich* – dann sind sie notwendig von dem in der Kette vorhandenen, zur Basis des Oktaeders beitragenden Ba verschieden (dieser Fall liegt bei  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  vor, vgl. Abb. 18a),

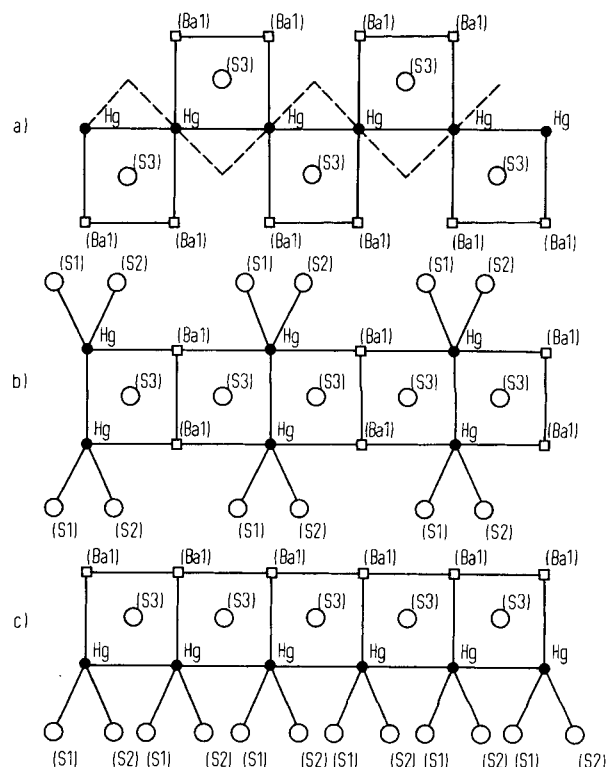


Abb. 16. Mögliche Oktaederketten als Baustein der Struktur von  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ .

- b) oder sie sind *ungleich* – dann ist eines notwendig identisch mit dem in der Kette vorhandenen, und folglich muß eine Stapelung der Kette gemäß Abbildung 18b vorliegen (dieser Fall trifft bei  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$  zu).

*Zwischenbemerkung:* Aus allen angeführten, plausiblen, aber nicht unbedingt stichhaltigen Annahmen ergibt sich eine *strukturelle Weichenstellung*. Daß die eine Möglichkeit bei  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  und die andere bei  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$  realisiert ist, hängt beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse vom „Ionenradienquotienten“ [hier:  $R(\text{M}_a^{2+})/R(\text{M}_b^{2+})$  mit  $\text{M}_a = \text{Ba}$  und  $\text{M}_b = \text{Zn, Hg}$ ] ab (vgl. Tabelle 22, die weitere Beispiele enthält).

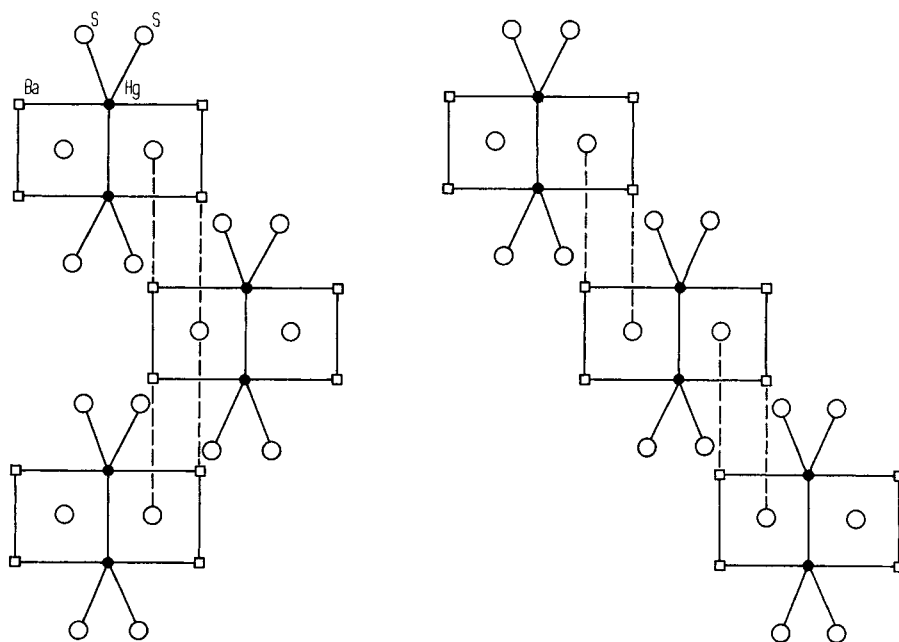


Abb. 17. Versuche, den Baustein  $(\text{Ba1})_2(\text{Ba2})_2\text{Hg}_2(\text{S1})_2(\text{S2})_2(\text{S3})_2$  zu stapeln (Angabe der topologischen Zusammenhänge).

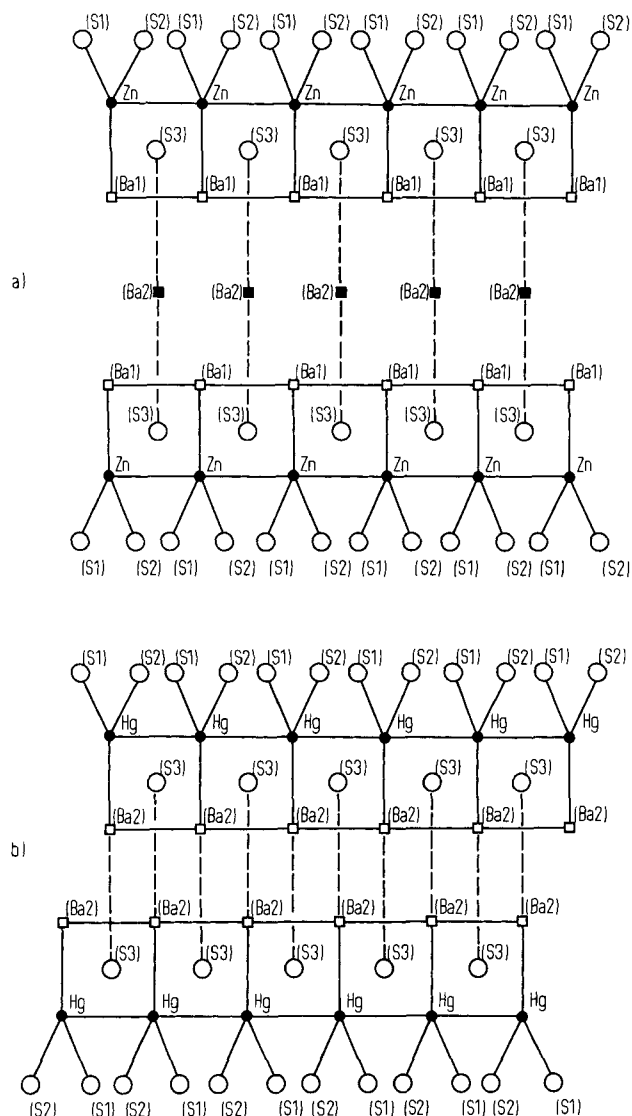


Abb. 18. a) Doppelkette bei  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$ . b) Doppelkette bei  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ .

Tabelle 22. Ionenradien (in Å nach [92]) und Ionenradienquotienten der im  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ - und im  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$ -Typ kristallisierenden Verbindungen.

$\text{A}_2\text{BX}_3$	A	B	X	A/B	A/X	B/X	Lit.
$\text{Ba}_2\text{HgS}_3$	1.38	0.96	1.84	1.43	0.75	0.52	[79]
$\text{Ba}_2\text{CdS}_3$	1.38	0.78	1.76	1.76	0.75	0.52	[76]
$\text{K}_2\text{AgI}_3$	1.46	0.79	2.20	1.84	0.65	0.35	[89]
$(\text{NH}_4)_2\text{AgI}_3$	1.46	0.76	2.20	1.84	0.65	0.35	[89]
$\text{Rb}_2\text{AgI}_3$	1.56	0.79	2.20	1.97	0.65	0.35	[89]
$\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$	1.38	0.78	1.84	2.30	0.75	0.32	[75]
$\text{K}_2\text{CuCl}_3$	1.46	0.57	1.81	2.56	0.80	0.30	[90]
$(\text{NH}_4)_2\text{CuBr}_3$	1.46	0.57	1.96	2.56	0.74	0.29	[91]
$\text{Cs}_2\text{AgCl}_3$	1.67	0.79	1.81	2.10	0.92	0.43	[90]
$\text{Cs}_2\text{AgI}_3$	1.67	0.79	2.20	2.10	0.75	0.36	[90]

**7. Folgerung:** Abbildung 19a zeigt in Projektion, Abbildung 19b perspektivisch die insoweit abgeleitete räumliche Konstellation. Es folgt zwingend: Nennt man das in der „Kette“ befindliche Ba-Teilchen (Ba2), so muß (Ba1) das „Oktaeder“ um (S3) ergänzen, welches somit seinerseits ein (S3) und zwei (S1) aus der Doppelkette als Liganden erhält. Da die Doppelkette mit den zusätzlichen, jeweils das Oktaeder um (S3) ergänzenden beiden (Ba1) bereits die Zusammensetzung  $(\text{Ba1})_2(\text{Ba2})_2\text{Hg}_2(\text{S1})_4(\text{S2})_2(\text{S3})_2$  aufweist, kann die Vervollständigung des Koordinationspolyeders um (Ba1)

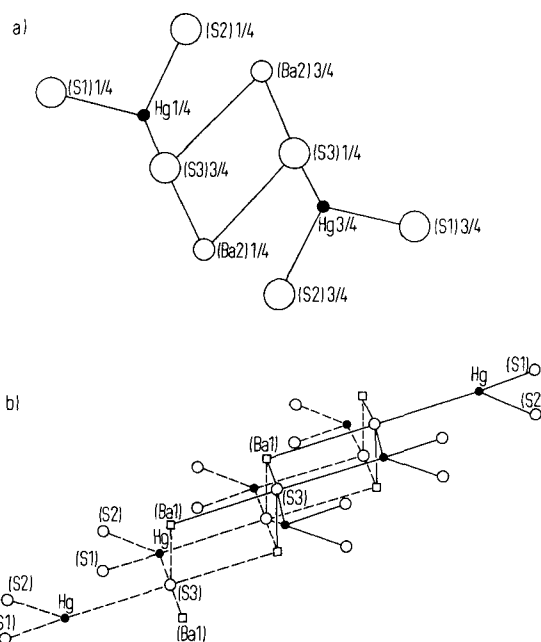


Abb. 19. a) Projektion der Doppelkette von  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$  in Richtung  $[010]$ . b)  $(\text{Ba1})_2\text{Hg}(\text{S1})_4(\text{S2})_2(\text{S3})_2$ , perspektivisch dargestellt.

nur durch Aneinanderfügen solcher ergänzter Doppelketten erfolgen. Da (S3) zum Auffüllen der Koordinationspolyeder um Ba ausfällt, kommen hierfür nur (S1) und (S2) infrage, und zwar zwingend zu gleichen Anteilen. Damit ist die in Abbildung 20 in gleicher Projektion angegebene Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$  folgerichtig determiniert. Sie entspricht der Möglichkeit (a) in Tabelle 21 – die Struktur von  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  entspricht der Möglichkeit (d).

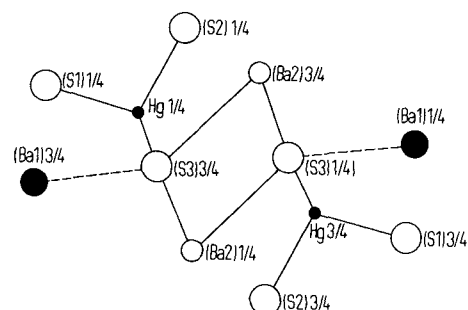


Abb. 20.  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ ; Ergänzung des Koordinationspolyeders um (S3) durch (Ba1). Höhenangaben in  $y/b$ .

Eine Ergänzung des Koordinationspolyeders um (Ba1) kann sich dann nur wie in Abbildung 21 vollziehen, womit die Struktur von  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$  festgelegt ist (Abb. 22).

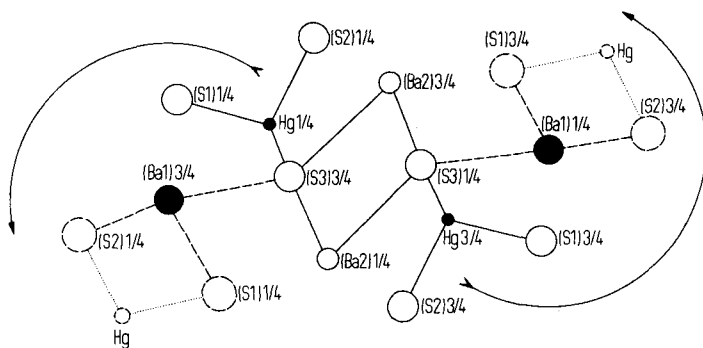


Abb. 21.  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ ; Ergänzung des Koordinationspolyeders um (Ba1). Höhenangaben in  $y/b$ .

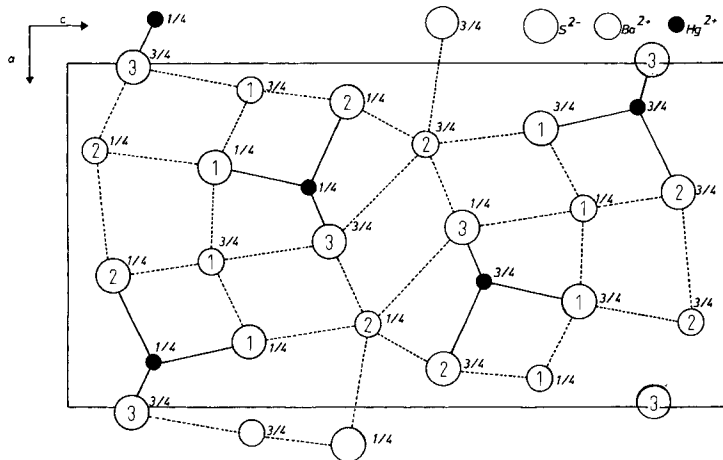


Abb. 22. Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ , Projektion in Richtung  $[010]$ .

**Zusammenfassung:** Legt man sieben plausible, aber nicht unbedingt notwendige Annahmen zugrunde, so lässt sich die Fülle möglicher Motive der Koordination, der Funktionalität, der Zuordnung und der Verknüpfung soweit einschränken, daß nur noch eine sich zu zwei Alternativen verzweigende „Strukturweiche“ entsteht, die einerseits, wie ausführlich geschildert, zwingend zum Motiv der räumlichen Anordnung beim  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ -Typ führt, andererseits, wie nicht dargelegt, ähnlich folgerichtig zu dem beim  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$ -Typ. In beiden Fällen sind die Hauptachsen der „bekappten trigonalen Prismen“ um (Ba1) und (Ba2) zueinander senkrecht. Dies ist bei  $\text{SrZnO}_2$ <sup>[81]</sup>,  $\text{BaCdO}_2$ <sup>[82]</sup>,  $\text{BaCdS}_2$ <sup>[76]</sup> und  $\text{BaHgS}_2$ <sup>[80]</sup> anders, dort sind diese Achsen gleichgerichtet.

## 12. Schlußbemerkungen

1. Die am Beispiel von  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$  in Abschnitt 11.2 dargelegten Folgerungen führen zu einer noch immer praktisch unendlichen Vielfalt von Varianten prinzipiell gleicher Topologie. Der Schritt zur realen Kristallstruktur mit gegebener Raumgruppe und besetzten Lagepositionen erscheint unerreichbar weit. Selbst bei einfachster Zusammensetzung ist es ja – wie Hahn<sup>[83]</sup> am Beispiel von Tetraederstrukturen gezeigt hat – außerordentlich schwierig, die Zahl der Möglichkeiten abzuzählen.

2. Die weitgehende Vermeidung direkter Bezüge auf Radian von Teilchen ist beabsichtigt. Sie bedeutet nicht, vgl. <sup>[73]</sup>, daß der Autor deren Einfluß unterschätzt.

3. Das Gesamtergebnis bleibt unbefriedigend. Die allgemeine Situation ist noch weniger geklärt, als diese Versuche einer systematischen Diskussion am Beispiel  $\text{Ba}_2\text{HgS}_3$ / $(\text{Ba}_2\text{ZnS}_3)$  zeigen. Insbesondere Kristallstrukturen wie die von  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$  etc. offenbaren unsere geradezu atemberaubende Unfähigkeit, strukturelles Wissen mit Verständnis zu

erfüllen. Das Beispiel von  $\text{Cs}_3\text{Ta}_5\text{O}_{14}$ <sup>[84]</sup>, einem Oxotantalat(v), das wir bei der Suche nach dem im Gegensatz zu  $\text{LiTaO}_3$ <sup>[85]</sup>,  $\text{NaTaO}_3$ <sup>[86]</sup>,  $\text{KTaO}_3$ <sup>[87]</sup> und  $\text{RbTaO}_3$ <sup>[88]</sup> noch immer unbekannten  $\text{CsTaO}_3$  fanden und strukturell aufklärten, möge abschließend demonstrieren, in welcher (praktisch hoffnungslosen) Position sich der präparativ arbeitende Festkörperchemiker noch immer befindet.

Wann kommt der neue Berzelius?

Meinen fleißigen Mitarbeitern, allen voran Herrn Dipl.-Chem. M. Serafin, die mit mir geduldig die in diesem Aufsatz genannten Motive unterschiedlicher Art bei zahlreichen, auch hier nicht aufgeführten Beispielen abzählten, danke ich für ihren Beitrag. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte dankenswerterweise Projekte, die mit den hier dargelegten Gedanken zusammenhängen.

Eingegangen am 4. Dezember 1979 [A 309]

- [1] R. Hoppe, K.-P. Martens, noch unveröffentlicht; vgl. Diplomarbeit K.-P. Martens, Universität Gießen 1973.
- [2] W. Ramsay, G. Rudolf „Die Edelgase“ in W. Ostwald, C. Drucker: Handbuch der allgemeinen Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1918.
- [3] R. Hoppe, unveröffentlicht (1948/49).
- [4] R. Hoppe, H. Mattauch, K. M. Rödder, W. Dähne, Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 214 (1963).
- [5] M. E. Hellman, Sci. Am. 241, Nr. 2, 130 (1979).
- [6] Im Serbischen heißt Zinn heute noch Kalaj.
- [7] Vgl. G. Bugge: Das Buch der großen Chemiker, Bd. 1. Verlag Chemie, Weinheim 1955, S. 447.
- [8] J. J. Berzelius, Thomsons Ann. Philos. 1 (1813).
- [9] A. Kekulé, Bull. Soc. Chim. Fr. [2] 3, 98 (1865).
- [10] J. H. van't Hoff, Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat. 9, 445 (1874); J. A. Le Bel, Bull. Soc. Chim. Fr. [2] 22, 337 (1874).
- [11] A. Werner, Z. Anorg. Chem. 3, 267 (1893).
- [12] Vgl. M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed. McGraw-Hill, New York 1958, S. 686.
- [13] H. Hibst, R. Gruehn, Z. Anorg. Allg. Chem. 442, 49 (1978).
- [14] R. Gruehn, Nat. Bur. Stand. (U. S.) Spec. Publ. 364, Solid State Chem. Proc. 5th Mater. Res. Symp. 1972.
- [15] J. Leciejewicz, I. Padlo, Naturwissenschaften 49, 373 (1962); vgl. auch R. Hoppe, H. D. Stöver, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 123 (1977).
- [16] R. Hoppe, H. Sommer, noch unveröffentlicht; vgl. Dissertation H. Sommer, Universität Gießen 1976.
- [17] K. Wahl, W. Klemm, G. Wehrmeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 285, 322 (1956).
- [18] M. Jansen, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 97 (1974).
- [19] Z. B. G. Heurung, R. Gruehn, unveröffentlicht; vgl. Dissertation G. Heurung, Universität Gießen 1980.
- [20] Basilus Valentinus: Der Triumphwagen des Antimonii. Leipzig 1604.
- [21] M. Jansen, Acta Crystallogr. B 35, 539 (1979).
- [22] M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 441, 5 (1978).
- [23] Handbook of Chemistry and Physics, 55th Ed. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1974.
- [24] R. Hoppe, H. M. Seyfert, Z. Naturforsch. B 28, 507 (1973).
- [25] D. Wiench, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [26] S. Djurle, Acta Chem. Scand. 12, 1415 (1958).
- [27] H. G. von Schnering in A. L. Rheingold: Homoatomic Rings. Chains and Macromolecules of Main Group Elements. Elsevier, New York 1976.
- [28] M. Schmidt, E. Wilhelm, Angew. Chem. 78, 1020 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 964 (1966).

Tabelle 23. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $\text{Cs}_3\text{Ta}_5\text{O}_{14}=(\text{Cs}1)(\text{Cs}2)(\text{Cs}3)(\text{Ta}1)(\text{Ta}2)(\text{Ta}3)(\text{Ta}4)_2(\text{O}1)\dots(\text{O}6)(\text{O}7)_2\dots(\text{O}10)_2$ .

	(O1)	(O2)	(O3)	(O4)	(O5)	(O6)	(O7)	(O8)	(O9)	(O10)	C.N.
(Cs1)	—	—	2/2 (1/1)	1/1	—	2/2	4/2	4/2	(2/1)	(2/1)	13 (+5)
(Cs2)	2/2	(2/2)	—	—	1/1	—	—	—	2/1	2/1 (2/1)	7 (+4)
(Cs3)	—	—	—	(2/2)	1/1 (1/1)	1/1	2/1	2/1	2/1	2/1	10 (+3)
(Ta1)	2/2	1/1	—	1/1	—	—	—	—	2/1	—	6
(Ta2)	—	2/2	—	1/1	—	—	—	—	—	2/1	5
(Ta3)	—	—	—	—	—	2/2	2/1	2/1	—	—	6
(Ta4)	—	—	1/2	—	1/2	—	1/1	1/1	1/1	1/1	6
C.N.	4	3 (+2)	4 (+1)	3 (+2)	4 (+1)	5	5	5	4 (+1)	4 (+2)	

- [29] R. Hoppe, Vortrag, 1. Nachkriegstagung Dtsch. Ges. Metallkunde, Clausthal-Zellerfeld 1947.
- [30] J. A. Oberteuffer, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. B* 26, 1499 (1970); J. S. Kasper, B. W. Roberts, *Phys. Rev.* 101, 537 (1956).
- [31] P. Niggli: Grundlagen der Stereochemie. Birkhäuser, Basel 1945, S. 122 ff.
- [32] W. H. Baur, A. A. Kahn, *Acta Crystallogr. B* 27, 2133 (1971).
- [33] F. Liebau, K. F. Hesse, *Z. Kristallogr.* 133, 213 (1971).
- [34] M. Jansen, *J. Solid State Chem.* 17, 1 (1976).
- [35] R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften* 49, 254 (1962).
- [36] K. A. Wilhelmi, *Ark. Kemi* 26, 149 (1967).
- [37] W. S. McDonald, D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* 22, 37 (1967).
- [38] F. C. Hawthorne, J. Ito, *Can. Mineral.* 15, 321 (1977); W. Lindemann, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 10, 226 (1961).
- [39] *Strukturbericht*, Bd. 2, S. 130 (Leipzig 1937).
- [40] H.-P. Gross, E. Tilmanns, *Cryst. Struct. Commun.* 3, 603 (1974).
- [41] H. Bade, W. Bronger, W. Klemm, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 1124.
- [42] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 392, 193 (1972).
- [43] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 408, 151 (1974).
- [44] G. Brachtel, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* 63, 339 (1976).
- [45] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 400, 311 (1973).
- [46] S. Siegel, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 240 (1963).
- [47] R. Hoppe, H. J. Röhrborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 329, 110 (1964).
- [48] R. Hoppe, H. Rieck, unveröffentlicht; vgl. Dissertation H. Rieck, Universität Gießen 1974.
- [49] H. Zentgraf, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [50] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 437, 95 (1977).
- [51] W. Burow, R. Hoppe, *Angew. Chem.* 91, 577 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 542 (1979).
- [52] W. Burow, R. Hoppe, *Angew. Chem.* 91, 71 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 61 (1979).
- [53] R. Hoppe, F. Griesfeller, unveröffentlicht; vgl. Dissertation F. Griesfeller, Universität Gießen 1980.
- [54] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 446, 77 (1978).
- [55] H. Zentgraf, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* 65, 154 (1978).
- [56] W. Burow, R. Hoppe, noch unveröffentlicht.
- [57] E. Vielhaber, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 369, 14 (1969).
- [58] D. Fink, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422, 1 (1976).
- [59] R. Hoppe, *The Alkali Metals*, Spec. Publ. Chem. Soc. No. 22, 452 (1967).
- [60] W. Biltz: *Raumchemie der festen Stoffe*. L. Voss, Leipzig 1934.
- [61] B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 378, 263 (1970).
- [62] J. Laveissiere, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 90, 304 (1974).
- [63] G. Brunton, *Acta Crystallogr. B* 26, 1185 (1970).
- [64] R. A. Penneman, R. R. Ryan, I. K. Kressin, *Acta Crystallogr. B* 27, 2279 (1971).
- [65] R. R. Ryan, R. A. Penneman, A. Rosenzweig, *Acta Crystallogr. B* 25, 1958 (1969).
- [66] R. R. Ryan, R. A. Penneman, *Acta Crystallogr. B* 27, 829 (1971).
- [67] G. Brunton, *Acta Crystallogr. B* 27, 2290 (1971).
- [68] B. Aurivillius, T. Lindquist, *Acta Chem. Scand.* 9, 1209 (1955).
- [69] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 78, 52 (1966); 82, 7 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 95 (1966); 9, 25 (1970); *Adv. Fluorine Chem.* 6, 387 (1970); *Izvj. Yugoslav. Centr. Krist. (Zagreb)* 8, 21 (1973); in C. J. M. Rooymans, A. Rabenau: *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam 1975, S. 127.
- [70] R. Hoppe, K. Blinne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 293, 135 (1958).
- [71] G. Thornton, A. J. Jacobsen, *Mater. Res. Bull.* 11, 837 (1976).
- [72] Berechnungen des Madelung-Anteiles der Gitterenergie (MAPLE) zeigen im Vergleich mit MAPLE-Werten anderer Oxoplumbate, daß beide Strukturvorschläge revisionsbedürftig sind: R. Hoppe, unveröffentlicht (1979).
- [73] P. Panek, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 393, 13 (1972).
- [74] H. D. Rad, R. Hoppe, *Z. Naturforsch. B* 33, 1184 (1978).
- [75] H. G. von Schnering, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 312, 99 (1961).
- [76] J. E. Iglesias, K. E. Pachali, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* 9, 6 (1974).
- [77] R. Hoppe, H. J. Röhrborn, H. G. von Schnering, unveröffentlicht (1964).
- [78] H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 443, 201 (1978).
- [79] H. Rad, R. Hoppe, 6. Int. Conf. Solid Compounds of Transition Elements, Stuttgart 1979.
- [80] R. Hoppe, H. Rad, unveröffentlicht; vgl. Dissertation H. Rad, Universität Gießen 1980.
- [81] H. G. von Schnering, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 312, 89 (1961).
- [82] H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 314, 144 (1962).
- [83] S. J. Chung, Th. Hahn, *Acta Crystallogr. A* 31, Suppl., 1 (1975).
- [84] R. Hoppe, M. Serafin, unveröffentlicht; vgl. Dissertation M. Serafin, Universität Gießen 1980.
- [85] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids* 28, 1685 (1967).
- [86] H. F. Kay, J. L. Miles, *Acta Crystallogr.* 10, 213 (1957).
- [87] P. Voudsen, *Acta Crystallogr.* 4, 373 (1951).
- [88] M. Serafin, R. Hoppe, *Angew. Chem.* 90, 387 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 354 (1978).
- [89] C. Brink, H. A. Stenfort Kroese, *Acta Crystallogr.* 5, 433 (1952).
- [90] C. Brink, C. H. McGillavry, *Acta Crystallogr.* 2, 158 (1949).
- [91] C. Brink, A. E. van Arkel, *Acta Crystallogr.* 5, 505 (1952).
- [92] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32, 751 (1976).