

5.3 Der FeOCl-Strukturtyp

5.3.1 Kristallstruktur

Beim FeOCl-Typ handelt es sich um eine orthorhombische Verzerrungsvariante des PbFCl-Typs. Die einzelnen Schichten hier sind nicht mehr planar sondern gewellt. Daraus resultiert eine Verringerung der Koordinationszahl des Kations von 9 auf 6 und man erhält eine stark verzerrte oktaedrische Koordination (Abb. 5.14). Diese Verringerung der Koordinationszahl ist zurückzuführen auf die im Vergleich zum PbFCl-Typ kleineren Kationen in diesem Strukturtyp.

Es sind bisher Strukturdaten von 18 Verbindungen bekannt und für ungefähr die gleiche Zahl von Verbindungen wird dieser Strukturtyp postuliert [120]. Die im Vergleich zur PbFCl-Typ relativ geringe Zahl von Vertretern ist auf eine ungünstigere Packung der Ionen zurückzuführen. Man kann die folgenden Verbindungsklassen unterscheiden :

- Oxidhalogenide (MOX, X = Cl, Br, I) von Ti, V, Cr, Fe, In
- Sulfidhalogenide (MSX, X= Cl, Br) von Cr und Lanthanoiden (Dy, Er, Lu)
- Nitridhalogenide (MNX, X = Cl, Br, I) von Ti, Zr

In Anhang 9.9 sind die Strukturdaten aller bislang bekannten Verbindungen dieses Strukturtyps zusammengefaßt. Die Verbindungen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe Pmmn (Nr. 59) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es handelt sich um eine maximale translationengleiche Untergruppe der Raumgruppe P4/nmm (PbFCl-Typ) mit den nachfolgenden Lageparametern (Ursprungswahl 2) :

M	(2b)	1/4	3/4	z_M
X	(2a)	1/4	1/4	z_X
Y	(2a)	1/4	1/4	z_Y

Wegen der engen Verwandtschaft zum PbFCl-Typ wurden analoge Untersuchungen der MAPLE-Werte (Kap. 5.3.2) und der POPS-Topologie (Kap. 5.3.3) durchgeführt.

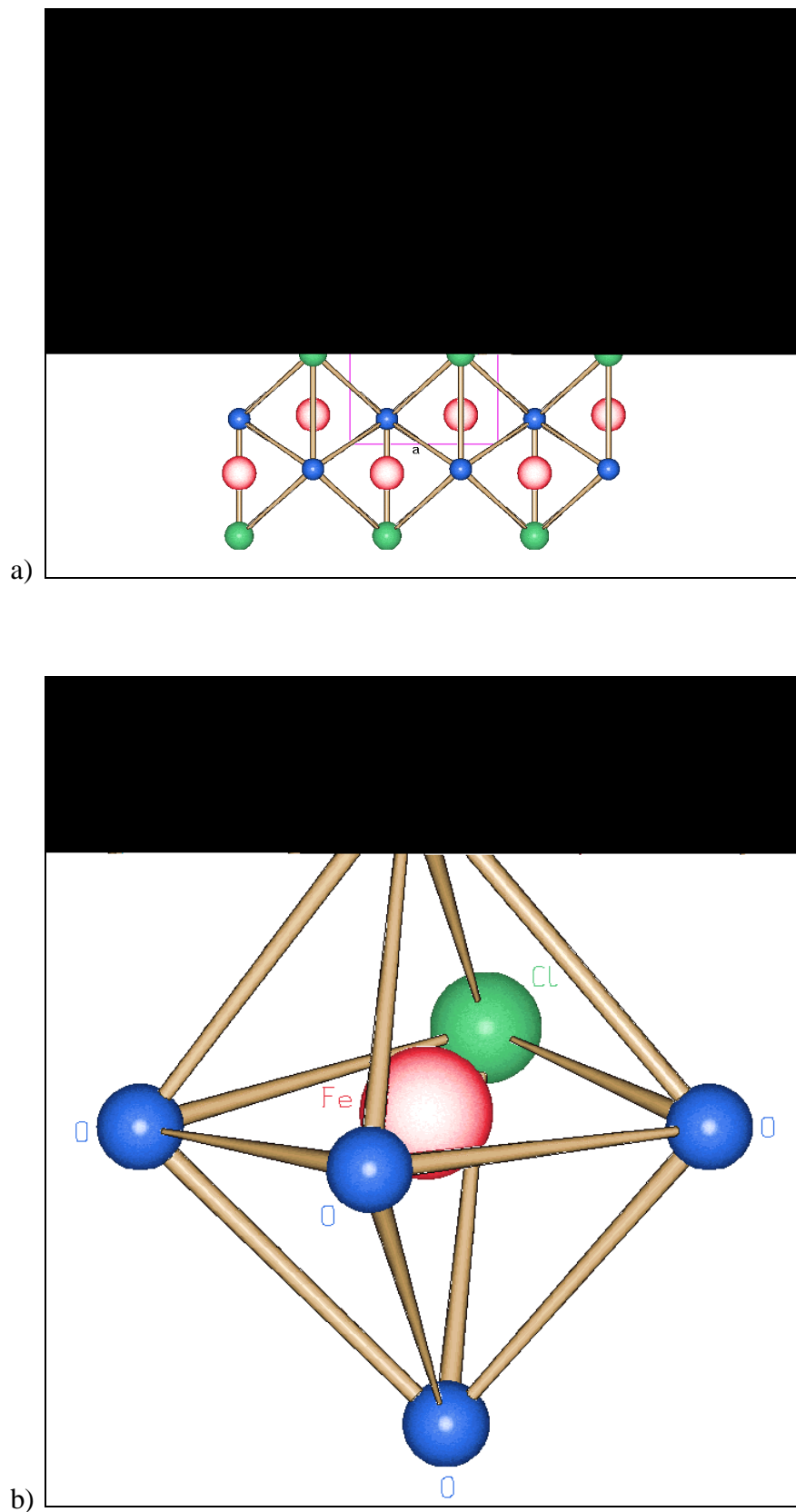


Abb. 5.14 : Der FeOCl-Strukturtyp

a) Projektion auf die (010)-Ebene

b) Koordinationspolyeder um das Kation

Bei der Untersuchung der Nullpotentialflächen des FeOCl-Typs treten nur zwei verschiedene Flächentypen auf, und zwar der VOCl-Typ (I) und der CrOBr-Typ (II). Die Tabelle 5.11 enthält eine Auflistung aller untersuchten Verbindungen und die jeweiligen Flächentypen.

POPS	Klasse	Vertreter
I	MOX	InOCl, FeOCl, TiOCl, TiOBr, VOCl
	MSX	CrSBr, DySBr, DySI, ErSCl, LuSBr
	MNX	TiNCl, TiNBr, TiNI, ZrNBr, ZrNI
II	MOX	InOBr, VOBr, CrOCl, CrOBr

Tab. 5.11 : POPS-Topologie der Vertreter des FeOCl-Strukturtyps

Im VOCl-Typ (I) sind jeweils zwei Kationschichten über die Schicht der kleineren Anionen hinweg zu positiven Doppelebenen verbunden. Alle Anionen befinden sich in einem gemeinsamen negativen Potentialraum (Abb. 5.15.a).

Im VOCl-Typ (II) sind die kleineren Anionen nun zusätzlich in negativen Potentialblasen eingeschlossen (Abb. 5.15.b).

5.3.2 MAPLE-Berechnungen

Für alle untersuchten Verbindungen wurden Madelung-Faktoren und partielle Madelung-Faktoren berechnet. Die PMF^* -Werte der Ionen liegen zwischen 0,58 und 1,12 (vgl. Anhang 9.10) und man erhält für alle untersuchten Verbindungen die gleiche Abfolge wie beim BiOCl-Zweig des PbFCl-Strukturtyps :

$$PMF^*(Y) < PMF^*(M) < PMF^*(X)$$

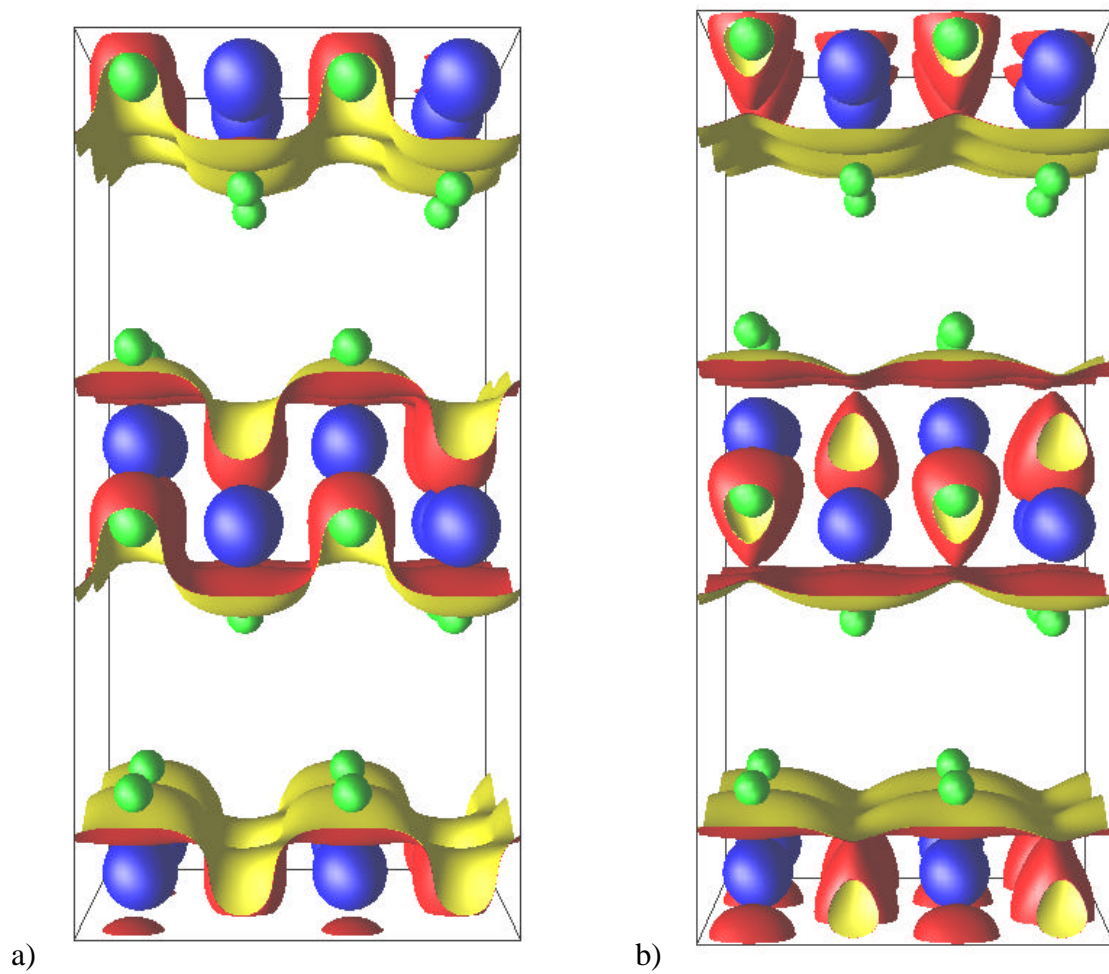
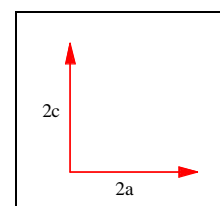


Abb. 5.15 : POPS-Topologie beim FeOCl-Strukturtyp
 a) VOCl-Typ (I), b) CrOBr-Typ (II)



Trägt man den partiellen Madelung-Faktor des Metallkations M gegen den entsprechenden Faktor des höhergeladenen Anions X auf, so erkennt man, daß der Typ IV nur bei großen Werten von $PMF^*(X)$ auftritt (Abb. 5.16). Bei diesen großen Werten kann es zur Bildung einer negativen Potentialblase um das Anion X kommen. Der partielle Madelung-Faktor des größeren Anions Y scheint in diesem Fall keinen Einfluß auf die Flächengestalt zu haben. Dies liegt wohl an der kleineren Ionenladung und dem daraus resultierenden geringeren Beitrag zum Madelung-Faktor der Struktur.

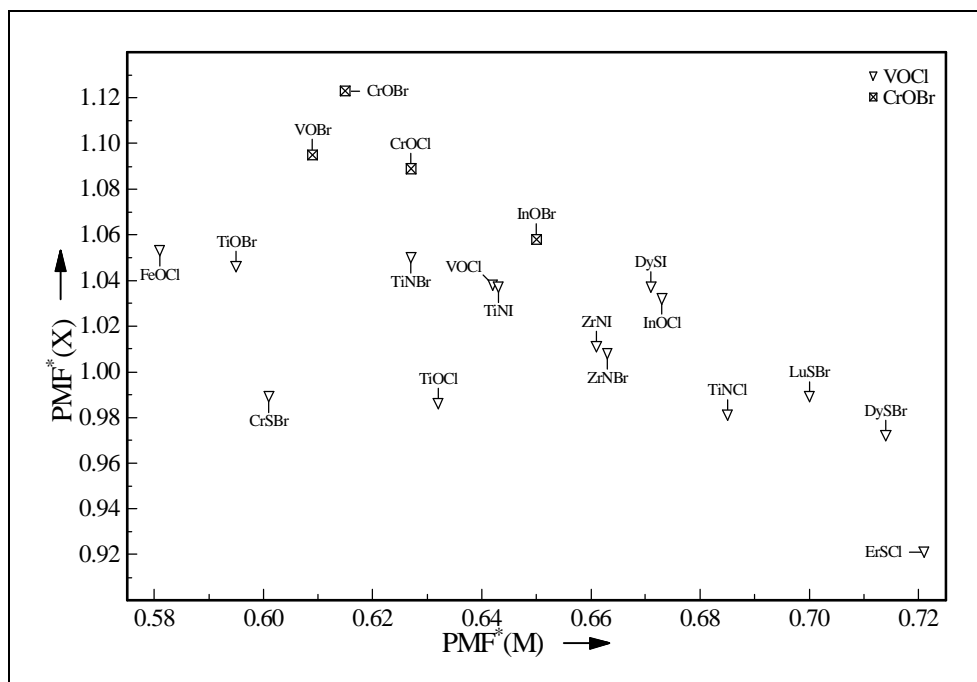


Abb. 5.16 : reduzierte partielle Madelung-Faktoren (PMF^*) beim FeOCl-Typ

Die Einbeziehung der Elektronegativitäten in die Ionenladungen (Kap. 2.2.4) bei diesem Strukturtyp führt dazu, daß der Typ IV nicht mehr auftritt und alle untersuchten Vertreter den Typ III ausbilden. Über die Doppelschicht aus größeren Anionen ist dann offenbar keine Verbindung der positiven Potentialräume mehr möglich. Die c/a -Verhältnisse entsprechen in diesem Typ der oberen Grenze beim PbFCl-Typ.

Auf Untersuchungen von MAPSE und der Potentialtopologie im Bereich von Oberflächen wurde bei diesem Strukturtyp wegen der großen Ähnlichkeit zum PbFCl-Typ verzichtet. Die dort aufgeführten Ergebnisse können direkt auf diesen Strukturtyp übertragen werden.