

## 6 ELF-Berechnungen an einigen ausgewählten Strukturtypen

### 6.1 Blei- und Zinnhalogenide im Bleichlorid-Typ

Viele ionogene Verbindungen, die im  $\text{PbCl}_2$ -Strukturtyp kristallisieren, besitzen als Metallkomponente ein  $ns^2$ -Kation ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ). Die Flexibilität des Koordinationspolyeders in diesem Strukturtyp (verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma) prädestinieren ihn für solche Metallkationen mit stark asymmetrischer Elektronenverteilung. In dieser Arbeit wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion für jeweils sechs Zinn(II)-Verbindungen ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnBr}_2$ ,  $\text{SnFCl}$ ,  $\text{SnClI}$ ,  $\text{SnClBr}$ ,  $\text{SnBrI}$ ) und sechs Blei(II)-Verbindungen ( $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbClBr}$ ,  $\text{PbClI}$ ,  $\text{PbBrI}$ ) genauer untersucht. Dazu wurde jeweils ein Schnitt parallel zur (010)-Ebene in der Höhe  $y=1/4$  berechnet (vgl. Kap. 5.4.1). In a-Richtung wurden dabei immer zwei Elementarzellen berechnet, um die Zickzack-Kette der Metallatome in den kantenverknüpften Prismen in dieser Richtung deutlicher hervorzuheben. Man sieht in diesem Schnitt diese Zickzack-Kette auf der linken Seite des Bildes und jeweils die drei dazu gehörigen Prismenkappen, die auf der gleiche Höhe liegen (vgl. Abb. 6.1).

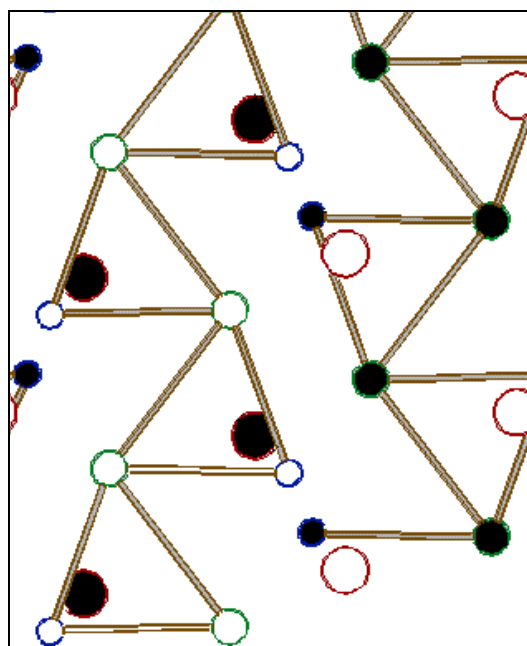


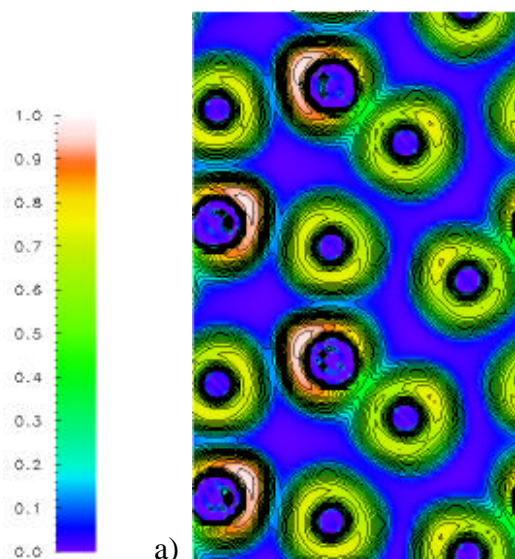
Abb. 6.1 : Schnitt durch die  $\text{PbCl}_2$ -Struktur für ELF-Berechnungen (im ELF-Schnitt sichtbare Atome sind schwarz dargestellt)

In Abb. 6.2 sind die ELF-Schnitte für die Zinnverbindungen und in Abb. 6.3 die entsprechenden Berechnungen für die Bleiverbindungen wiedergegeben, die alle mit dem Programm LMTO-45 [159] durchgeführt wurden. Die Iodatome zeigen eine höhere Elektronenlokalisierung als die anderen Halogene, da das Rechenprogramm das 6s-Orbital wegen des großen Energieunterschieds zu den 5p-Elektronen hier nicht mehr in die Rechnung einbezieht. Diese Sonderbehandlung hat aber keinen sichtbaren Einfluß auf die Elektronenlokalisierung der anderen Atome.

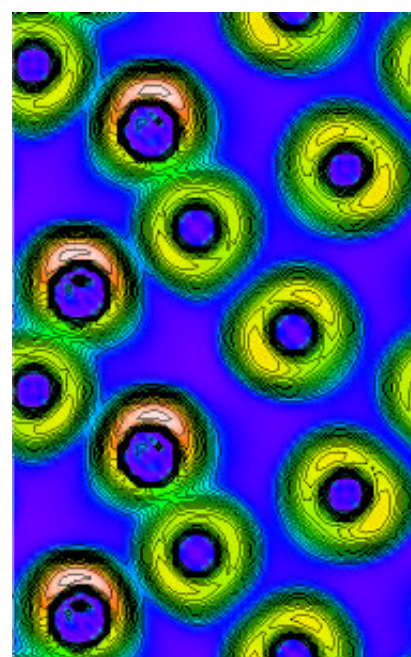
Unter den Zinnverbindungen fällt SnFCl aufgrund der sehr starken Ausprägung des lone-pair-Charakters aus dem Rahmen. Diese Sonderstellung des SnFCl wird sichtbar in der starken Annäherung des Zinnatoms an eine Prismenkante, wodurch ein großer Hohlraum im Koordinationspolyeder entsteht, der durch das nichtbindende 5s-Elektronenpaar ausgefüllt werden kann. Diese Lage des Zinnatoms führt auch zu einer für diesen Strukturtyp sehr kleinen effektiven Koordinationszahl von 4,0 für das Kation, während die anderen untersuchten Verbindungen Werte zwischen 6,0 und 8,5 aufweisen [131].

Neben der unterschiedlichen Exzentrizität des lone-pairs fällt auch die unterschiedliche Orientierung des Lokalisierungsmaximums auf. Die Winkel zwischen den Maxima benachbarter Zinnatome in den Ketten liegen zwischen 20° beim SnBr<sub>2</sub> und ungefähr 300° bei der Hochtemperaturmodifikation von SnClBr. Diese große Bandbreite sowohl in den Winkeln als auch in den effektiven Koordinationszahlen sind weitere Beispiele für die große Flexibilität, die dieser Strukturtyp durch die beiden freien Atomparameter aller Atome und die Variation der Gittermetrik bietet. Die Elektronenverteilung im Bereich der Anionen zeigt ebenfalls eine Asymmetrie, die um so stärker ausgeprägt ist, je größer das Anion ist. Man hat den Eindruck, daß die Elektronen des Anions dem Kation um so stärker ausweichen, je näher dieses heranrückt.

Die Änderung der genannten Winkel ergibt sich daraus, daß diese Kationen sich im Dreieck der sie umgebenden äquatorialen Anionen jeweils einem anderen davon nähern. Außerdem drehen sich die Polyeder bzw. der "Faltungswinkel" der Kette ändert sich. Das lone-pair ist jeweils vom kürzesten Abstand weg gerichtet. Seine Orientierung ließe sich aus einer Vektoraddition berechnen, in der die Vektoren  $X \rightarrow M$  ( $X$  : Anionposition,  $M$  : Kationposition) für alle neun Anionen des Koordinationspolyeders addiert werden, wobei man ihnen einen Gewichtungsfaktor beigibt, der umgekehrt proportional zum Abstand  $M-X$  ist :

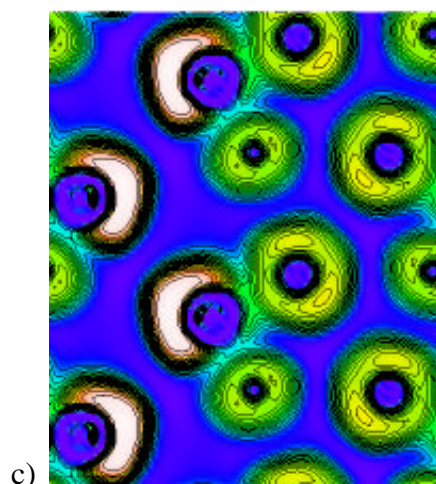


SnCl<sub>2</sub>



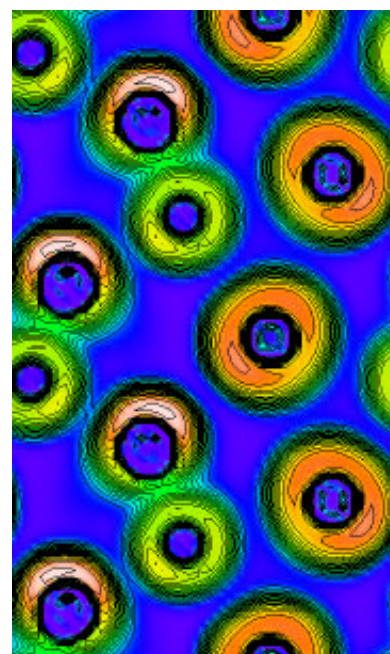
b)

SnBr<sub>2</sub>



c)

SnFCl



d)

SnClI

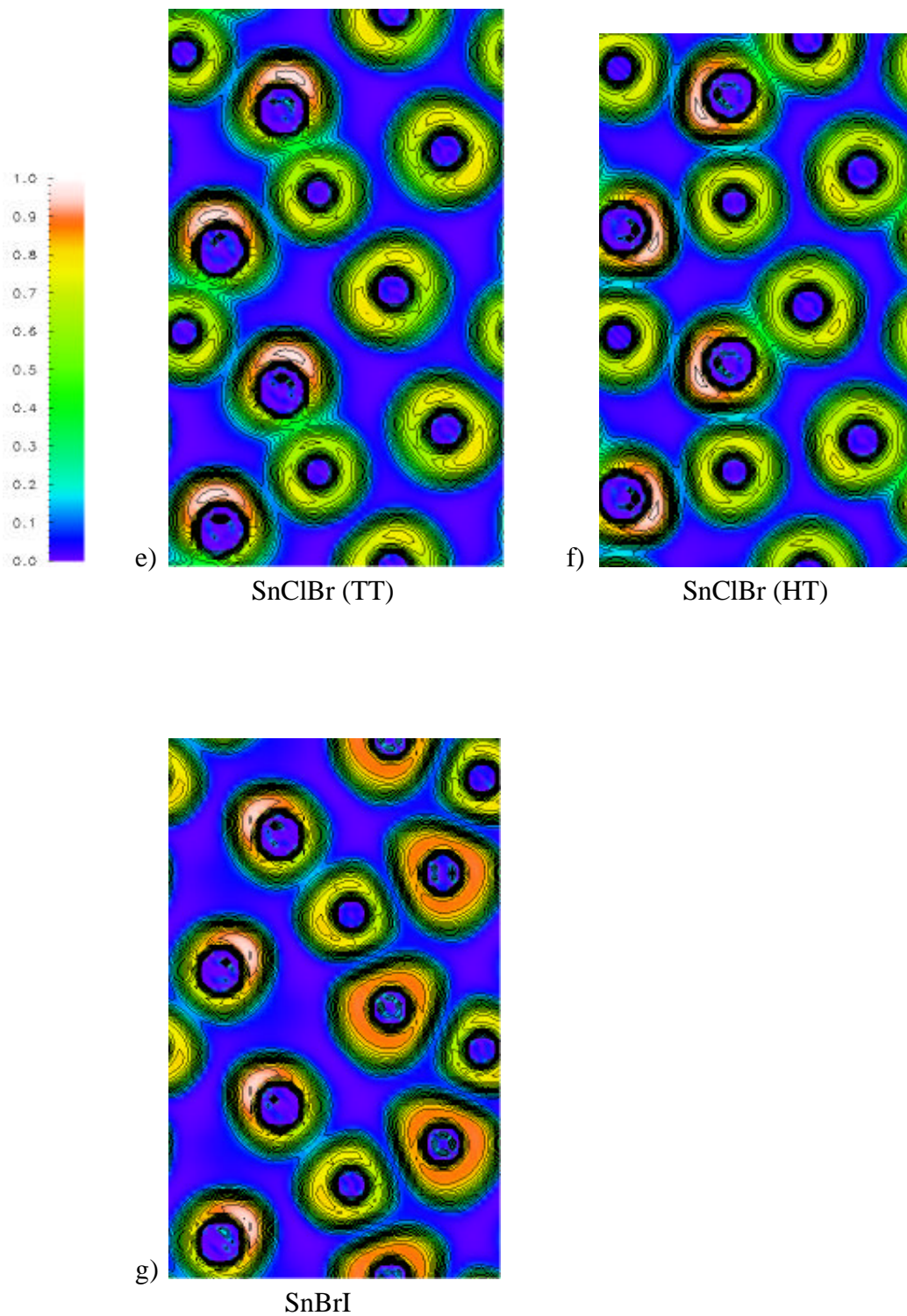
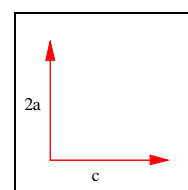


Abb. 6.2 : ELF-Berechnungen an Sn(II)-Verbindungen im  $PbCl_2$ -Typ  
 a)  $SnCl_2$ , b)  $SnBr_2$ , c)  $SnFCl$ , d)  $SnClI$ , e)  $SnClBr$  (TT),  
 f)  $SnClBr$  (HT), g)  $SnBrI$



$$\vec{d}_e = \sum_{i=1}^9 \frac{1}{|\vec{d}_i(M-X)|} \cdot \vec{d}_i(M-X) \quad (6-1)$$

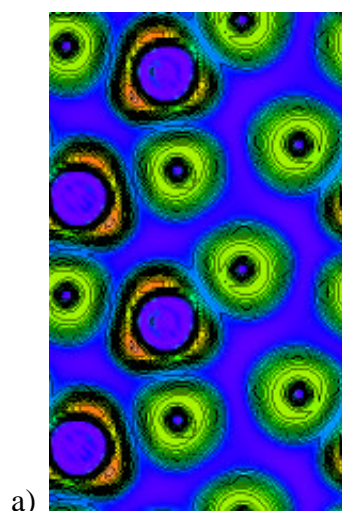
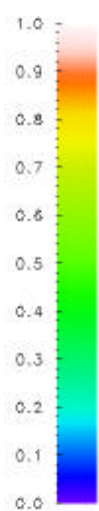
mit

$\vec{d}_e$  : Vektor vom Mittelpunkt des Kations in Richtung der maximalen Dichte bzw. Lokalisierung des lone-pairs

$\vec{d}_i(M-X)$  : Abstandsvektoren zwischen den 9 Anionen X und dem Kation M

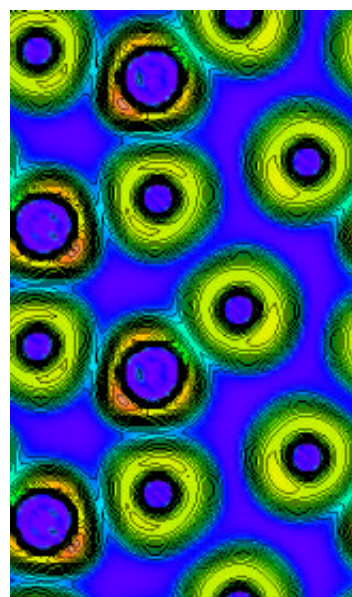
Die Ausrichtung des lone-pairs scheint also in diesen Verbindungen durch ein rein mechanisches Modell beschreibbar zu sein, in dem die Anionen als starre Kugeln angesehen werden.

Bei den untersuchten Blei(II)-Verbindungen ergibt sich im Prinzip das gleiche Bild. Erneut erkennt man starke Variationen die Winkel zwischen den Lokalisierungsmaxima an den Pb(II)-Kationen. Die Exzentrizität des lone-pairs ist aber nicht so stark ausgeprägt wie bei den Zinn(II)-Verbindungen. Diese Tendenz folgt der allgemeinen Regel, daß bei höheren Homologen, die Verbindungen im gleichen Strukturtyp ausbilden, die Elektronenlokalisierung und die Exzentrizität weniger stark ausgeprägt ist [146].



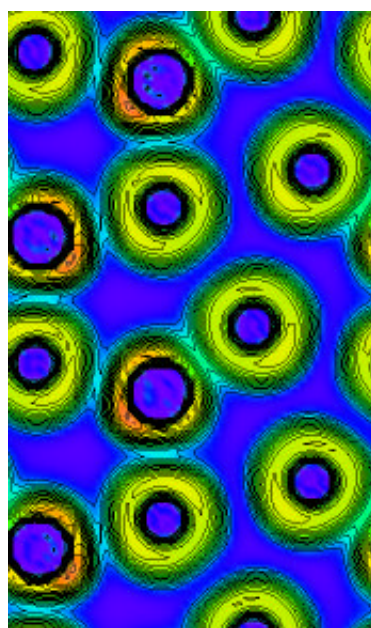
a)

$\text{PbF}_2$



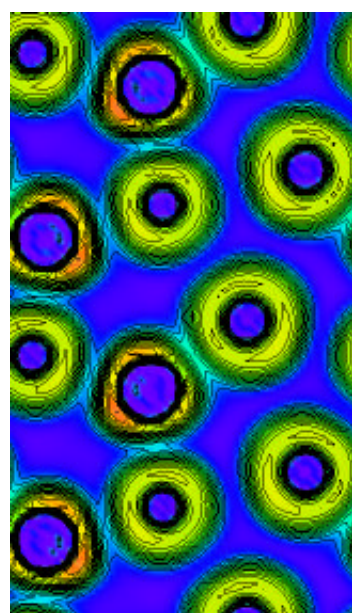
b)

$\text{PbCl}_2$



c)

$\text{PbBr}_2$



d)

$\text{PbClBr}$

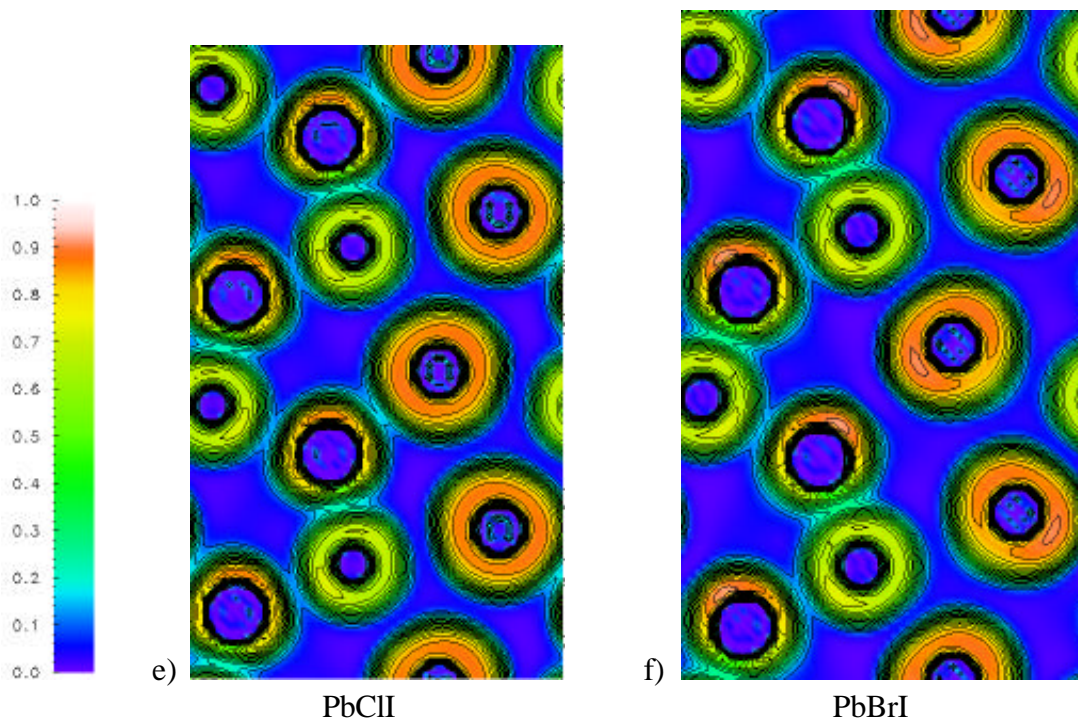


Abb. 6.3 : ELF-Berechnungen an Pb(II)-Verbindungen im  $\text{PbCl}_2$ -Typ  
 a) PbF2, b) PbCl2, c) PbBr2, d) PbClBr, e) PbCl2, f) PbBr2