

^6Li und ^7Li MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen an
ternären und quaternären
Lithiummagnesiumchloriden sowie Röntgen- und
Neutroneneinkristall-Untersuchungen an Iodaten und
Periodaten von zweiwertigen Metallen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. René Nagel

aus Berlin

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität Siegen

Siegen 2001

Berichterstatter

Prof. Dr. H.D. Lutz

Prof. Dr. H.-J. Deiseroth

Tag der mündlichen Prüfung

03.03.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1996 bis Januar 2001 im Fachbereich 8 der Universität-GH Siegen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz für die finanzielle Unterstützung, wertvolle Anregungen und für sein stetes Interesse am erfolgreichen Fortgang dieser Arbeit.

Für die gute Zusammenarbeit sowie die Überlassung von Einkristallen zur Strukturuntersuchung möchte ich mich bei meiner Laborkollegin Dipl.-Chem. M. Botova bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. E. Neumann und Herrn Dr. M. Saßmannshausen für ihre Diskussionsbereitschaft in kristallographischen Fragestellungen.

Für die angenehme Zusammenarbeit möchte ich mich bei Frau Dipl.-Chem. V. Schellenschläger, Herrn Dipl.-Chem. A. Memo und Herrn Dipl.-Chem. E. Elitok sowie bei Herrn Dr. G. Pracht und Dr. Ch. Mockenhaupt bedanken.

Für die Betreuung und Durchführung der Neutronenbeugungsexperimente danke ich besonders Herrn Dipl. Phys. E. Kümmerle (Forschungszentrum, Jülich), Herrn Dr. T. Roisnel (LLB, Saclay) und Herrn Dr. S.A. Mason (ILL, Grenoble).

Für die schnelle und kompetente Hilfe bei der Lösung in technischer Probleme im Bereich der Röntgenographie gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing. W. Büdenbender.

Außerdem möchte ich mich bei allen nicht genannten Mitarbeitern, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Nicht zuletzt danke ich ganz besonders Daniela für die tatkräftige Unterstützung, ihr Verständnis und ihrer Aufmunterung die sie mir entgegen gebracht hat.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	2
3. Präparatives	
3.1 Allgemeines.....	3
3.2 Darstellung und Herkunft der eingesetzten Edukte.....	3
3.3 Darstellung der ternären und quaternären Halogenide.....	4
4. Charakterisierung	
4.1 Pulveruntersuchungen	7
4.1.1 Röntgenfilmuntersuchungen.....	7
4.1.2 Röntgendiffraktometeruntersuchungen	7
4.1.3 Neutronendiffraktometeruntersuchungen.....	7
4.2 Einkristalluntersuchungen	8
4.2.1 Präzessionsaufnahmen.....	8
4.2.2 Vierkreis-Diffraktometermessungen	8
4.2.3 IPDS-Messungen	9
4.2.4 Neutronen-Einkristallmessungen	9
4.3 Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse	10
4.4 Thermoanalytische Untersuchungen	10
4.5 NMR-Untersuchung	10
5. Festkörper NMR-Untersuchungen an ternären und quaternären Lithiummagnesiumchloriden	
5.1 Einleitung.....	12
5.2 Grundlagen	13
5.3 ^6Li and ^7Li MAS-NMR studies on fast ionic conducting inverse spinel-type $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ and normal spinel-type Li_2ZnCl_4	16
5.3.1 Introduction	16
5.3.2 Experimental.....	17
5.3.3 Results	18
5.3.4 Discussion.....	21

5.4	^6Li und ^7Li MAS-NMR Untersuchungen an quaternären Lithium- magnesiumchloriden.....	25
5.4.1	Einleitung.....	25
5.4.2	^6Li MAS-NMR Untersuchungen an ^6Li angereicherten $\text{Li}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MgCl}_4$	25
5.4.2.1	Ergebnisse und Diskussion.....	25
5.4.3	^6Li MAS-NMR Untersuchungen an ^6Li angereicherten $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MgCl}_4$	37
5.4.3.1	Ergebnisse und Diskussion.....	37
5.4.3.2	Neutronenpulveruntersuchung an ^6Li angereichertem $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{MgCl}_4$.	39
5.4.4	1D-EXSY-Experiment an ^6Li angereichertem Li_2MgCl_4	42
6.	Strukturuntersuchungen an quaternären LiMInCl_6 ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Mn}$)	
6.1	Einleitung.....	48
6.2	Präparatives	49
6.3	Einkristallstrukturuntersuchungen an $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$	50
6.3.1	Experimentelles	50
6.3.2	Ergebnisse und Diskussion.....	51
6.4	Einkristallstrukturuntersuchungen an $\text{Li}_{0,24}\text{Mn}_{1,71}\text{In}_{0,78}\text{Cl}_6$	60
6.4.1	Experimentelles	60
6.4.2	Ergebnisse und Diskussion.....	60
7.	Neutroneneinkristalluntersuchung an $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
7.1	Einleitung.....	68
7.2	Das Bindungswalenzkonzept	69
7.3	Experimentelles	70
7.4	Ergebnisse.....	71
7.5	Strukturbeschreibung und Diskussion.....	76
8.	Saure Periodate	86
8.1	Kristallstruktur, Infrarot- und Ramanspektren sowie thermische Zersetzung von Magnesiumtetrahydrogendimesoperiodat, $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	88
8.1.1	Einleitung.....	89
8.1.2	Experimentelles	90
8.1.3	Ergebnisse.....	91
8.1.3.1	Kristallstruktur von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	91
8.1.3.2	IR- und Ramanspektren.....	99

8.1.3.3	Thermoanalytische Untersuchungen	104
8.1.4	Diskussion	106
8.1.4.1	Dimere Meso-Periodate	106
8.1.4.2	Innere Schwingungen von $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen	106
8.1.4.3	Verzerrung der $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - und $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen	108
8.1.4.4	Stärke der Wasserstoffbrücken	110
8.1.4.5	Darstellung der Schwingungsformen der $\text{I}_2\text{O}_{10}^{6-}$ -Anionen	110
8.1.4.6	Röntgenographische Untersuchung der mikrokristallinen Probe	113
8.2	Kristallstruktur, Infrarot- und Ramanspektren von Kupfertri- hydrogenperiodatmonohydrat, $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	115
8.2.1	Einleitung	117
8.2.2	Experimentelles	118
8.2.3	Kristallstruktur von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	119
8.2.4	IR- und Raman-Spektroskopie	124
8.2.5	OH(D)-Streckschwingungen, Wasserstoffbrücken, Kristallwasser- moleküle	126

9. Einkristallneutronenbeugungsuntersuchung von



9.1	Einleitung	134
9.2	Experimentelles	135
9.3	Ergebnisse und Diskussion	136

10. Growth of $\text{M}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ (M = Cd, Zn) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure

10.1	Introduction	162
10.2	Experimental	162
10.2.1	Preparation of the substrates and crystal growth	162
10.2.2	Determination of chemical composition, lattice parameters, Raman spectra, and structure data of the spinel-type single crystals	163
10.2.3	Computation of equilibrium constants for the chemical transport reactions	166
10.3	Results and Discussion	167
10.4	Conclusions	173

11. Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen an Pd(S₂CN(C₅H₁₁)₂)₂	
11.1 Einleitung.....	174
11.2 Experimentelles	174
11.3 Ergebnisse und Diskussion.....	175
12. Zusammenfassung.....	199
13. Literaturverzeichnis.....	203

1. Einleitung

Ionik ist die Wissenschaft und Technologie des Transports ionischer Ladungsträger in Festkörpern. Eine schnell wachsende Zahl von Materialien zeigt selbst bei Raumtemperatur eine ionische Leitfähigkeit in der Größenordnung wie die elektronische Leitfähigkeit von Halbleitern. Es gibt aber auch zahlreiche feste Stoffe, die Ionenleitfähigkeit in vergleichbaren Größenordnungen und höher erreichen können, wie wäßrige oder geschmolzene Salzlösungen. Hierdurch ergeben sich zahlreiche neue Anwendungsgebiete. So finden sich Festelektrolyte als wichtige Bestandteile sowohl in Primär- und Sekundärbatterien als auch in Brennstoffzellen und Gassensoren [1] wieder. Darüber hinaus existieren zahlreiche, neue technologische Anwendungsfelder, wie z.B. elektrochrome Rückspiegel und Displays, Geräte zur Regenerierung atembarer Gase im Weltraum oder in U-Booten oder die Biosensoren in der Medizin zur Bestimmung von Stoffwechselprodukten, wie Blutzucker, Cholesterin oder Harnstoff, sowie zur kontinuierlichen Bestimmung von Ionen im Blut, wie Natrium, Kalium oder Calcium [2].

Sowohl bei den Hochleistungsbatterien als auch bei den Mikrobatterien erlangen die Lithiumionen- bzw. die Lithium-Polymer-Batterien gegenüber den Nickel-Metallhydrid-, Nickel-Cadmium- und Natrium-Schwefel-Batterien erhöhte Aufmerksamkeit. Ausschlaggebend hierfür ist das geringe spezifische Gewicht ($M = 6,941 \text{ g/mol}$) und das hohe Normalpotential ($-3,024 \text{ V}$) von Lithium. Die Folge davon ist die höchste gravimetrische Ladungsdichte ($3,86 \text{ Ah/g}$) im Vergleich zu allen anderen Metallen. Weitere Vorteile von Lithium sind durch seine elektrochemisch aktive Oberfläche, seine gesicherte Verfügbarkeit und seine leichte Verarbeitung gegeben. So ist der Einsatz von Dünnschichttechniken durchführbar, wodurch auf Polymerbasis eine Lithiumbatterie mit einer spezifischen Energie von über 200 Wh/kg möglich ist [3].

Bei allen diesen Anwendungen spielen die Mechanismen der Ionenbeweglichkeit in Festkörpern eine entscheidende Rolle, welche unter anderem maßgeblich von den strukturellen Eigenschaften beeinflusst werden. Für die genaue Kenntnis des atomaren Aufbaus werden in der Festkörperchemie die klassischen Beugungsexperimente an Einkristallen oder pulverförmigen Präparaten unter Verwendung von Röntgen- oder Neutronenstrahlung verwendet. Zusätzlich werden in der letzten Zeit immer häufiger Festkörper-NMR-spektroskopische Methoden zur Klärung von strukturellen Fragestellungen herangezogen [4, 5].

2. Problemstellung

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit befaßt sich mit ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ MAS-NMR-Untersuchungen an ternären und quaternären schnellen Lithiumionenleitern auf der Basis von Lithiummagnesiumchlorid. Hierbei sollten früher durchgeführte Untersuchungen an den lithiumdefizienten Verbindungen $\text{Li}_{2-x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ [6] fortgesetzt und durch den gezielten Einbau von Kupfer- und Natriumionen ergänzt werden, mit dem Ziel eine sichere Zuordnung der beiden Signale in der Stammverbindung Li_2MgCl_4 treffen zu können. Weiterhin sollte mittels ${}^6\text{Li}$ -1D-EXSY-Festkörper-NMR-Untersuchungen die Dynamik der tetraedrisch koordinierten Lithiumionen in Li_2MgCl_4 bestimmt werden.

Wickel fand bei der Untersuchung des Systems $\text{LiCl}-\text{MnCl}_2-\text{InCl}_3$ das Reflexmuster einer unbekanntenen Verbindung [7]. Die neue Verbindung wurde als LiMnInCl_6 bestimmt. Jedoch war es nicht möglich, Einkristalle zu züchten bzw. die Kristallstruktur mittels Pulveraufnahmen zu bestimmen [8]. Deshalb sollten in der vorliegenden Arbeit Einkristalle von LiMnInCl_6 gezüchtet werden, um die Kristallstruktur dieser Verbindung aufzuklären.

IR- und Ramanspektroskopie sind schwingungsspektroskopische Methoden, die Informationen über die Wechselwirkungen von H_2O -Molekülen und sauren Periodationen innerhalb des Kristallverbandes liefern. Eine wichtige Voraussetzung ist die genaue Kenntnis der Struktur und damit verbunden die genaue Position der Wasserstoffatome, um eine detaillierte Interpretation der schwingungsspektroskopischen Daten zu ermöglichen. Hierfür sind besonders die Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen geeignet. Daher wurden Neutronenuntersuchungen an $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sowie Röntgenuntersuchungen an $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt.

Die Neutroneneinkristalluntersuchung an $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ sollte primär zur Aufklärung der Wasserstoffpositionen im Clusteranion der Verbindung dienen.

3. Präparatives

3.1 Allgemeines

Für die Darstellung der Lithiumverbindungen wurden die wasserfreien Alkali-metallhalogenide NaCl, LiCl, $^6\text{LiCl}$, und $^7\text{LiCl}$ sowie die wasserfreien ein-, zwei- und dreiwertigen Metallhalogenide CuCl, MgCl_2 , CdCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , ZnCl_2 und InCl_3 eingesetzt.

Sowohl die verwendeten Edukte als auch die daraus resultierenden Präparate besitzen stark hygroskopische Eigenschaften und sind zum Teil oxidationsempfindlich. Deshalb mußten alle Arbeiten unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt werden. Hierfür wurde ein mit Argon gefüllter Handschuhkasten MB 120 (Fa. Braun, Garching) verwendet. Durch Umwälzen der Argonatmosphäre über ein Molekularsieb und einem Kupferkatalysator konnte das Argon ständig von Wasser und Sauerstoff befreit werden. Durch diese Maßnahme lag der Wassergehalt deutlich unter 1 ppm und der des Sauerstoffs unter 5 ppm.

3.2 Darstellung und Herkunft der eingesetzten Edukte

Die wasserfreien Alkalimetallhalogenide NaCl und LiCl sowie CuCl wurden durch vierstündiges Erhitzen auf 300°C im Vakuum nachgetrocknet.

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und CdCl_2 wurde bei 300°C und ZnCl_2 bei 400°C im trockenen Chlorwasserstoffstrom zu den wasserfreien binären Chloriden umgesetzt. CdCl_2 wurde anschließend durch Vakuumsublimation bei 500°C gereinigt.

Die Darstellung der isotopenreinen $^6\text{LiCl}$ und $^7\text{LiCl}$ erfolgte aus dem entsprechenden Lithiumhydroxidmonohydrat. Dieses wurde in Wasser gelöst und solange mit Salzsäure versetzt, bis die Lösung neutral war. Diese Lösung wurde bis zur Trockene eingedampft. Das erhaltene $^6\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $^7\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde bei 300°C im Vakuum entwässert.

Tabelle 3.1 Herkunft und Reinheit der verwendeten Edukte

Verbindung	Hersteller	Reinheit
LiCl	Fluka, Buchs (Schweiz)	purum, p. a., > 99,5%
NaCl	Merck, Darmstadt	z. A.
CuCl	Fluka, Buchs (Schweiz)	purum, p. a.
MgCl ₂ ·6H ₂ O	Riedel de Häen, Seelze	> 99%
ZnCl ₂	Fluka, Buchs (Schweiz)	purum, p. a.
MnCl ₂ ·4H ₂ O	Fluka, Buchs (Schweiz)	purum, p. a.
CdCl ₂	Merck, Darmstadt	z. Synthese
CoCl ₂ ·6H ₂ O	Fluka, Buchs (Schweiz)	purum, p. a.
InCl ₃	Heraeus, Karlsruhe	99,99%
⁶ Li	Oak Ridge (USA)	> 99,72%
⁷ LiOH	(von G. Eckold, KFA-Jülich überlassen)	

3.3 Darstellung der ternären und quaternären Halogenide

Für die Darstellung der zu untersuchenden Verbindungen wurden stöchiometrische Mengen der wasserfreien Edukte eingewogen und in einer evakuierten Quarzampulle eingeschmolzen. Die Proben wurden in einem Simon-Müller-Ofen aufgeschmolzen und anschließend zur Homogenisierung aufgemörsert. Um eine gute Kristallinität der Präparate zu erhalten, wurde zusätzlich eine zweiwöchige Temperphase bei 300°C angehängt.

Auf die Darstellung der Einkristalle wird in den entsprechenden Kapiteln eingegangen.

Für die im Kapitel 6 beschriebenen Strukturuntersuchungen wurde speziell für diese Einkristalle ein neuer Ofen gebaut. Eine schematische Skizze des Ofens ist in Abb. 3.1 wiedergegeben, welcher nach dem Prinzip des Zonenschmelzens funktioniert. Hierfür wird eine Quarzkapillare mit 2 mm Durchmesser mit dem entsprechenden Pulver gefüllt und so auf dem Goniometerkopf befestigt, daß die Kapillare exakt senkrecht ist. Der Goniometerkopf wurde kopfüber verschraubt, und blieb während der gesamten Zeit starr. Im weiteren Verlauf der Einkristallzucht ist nur noch der Ofen beweglich. Als Wärmequelle dient eine

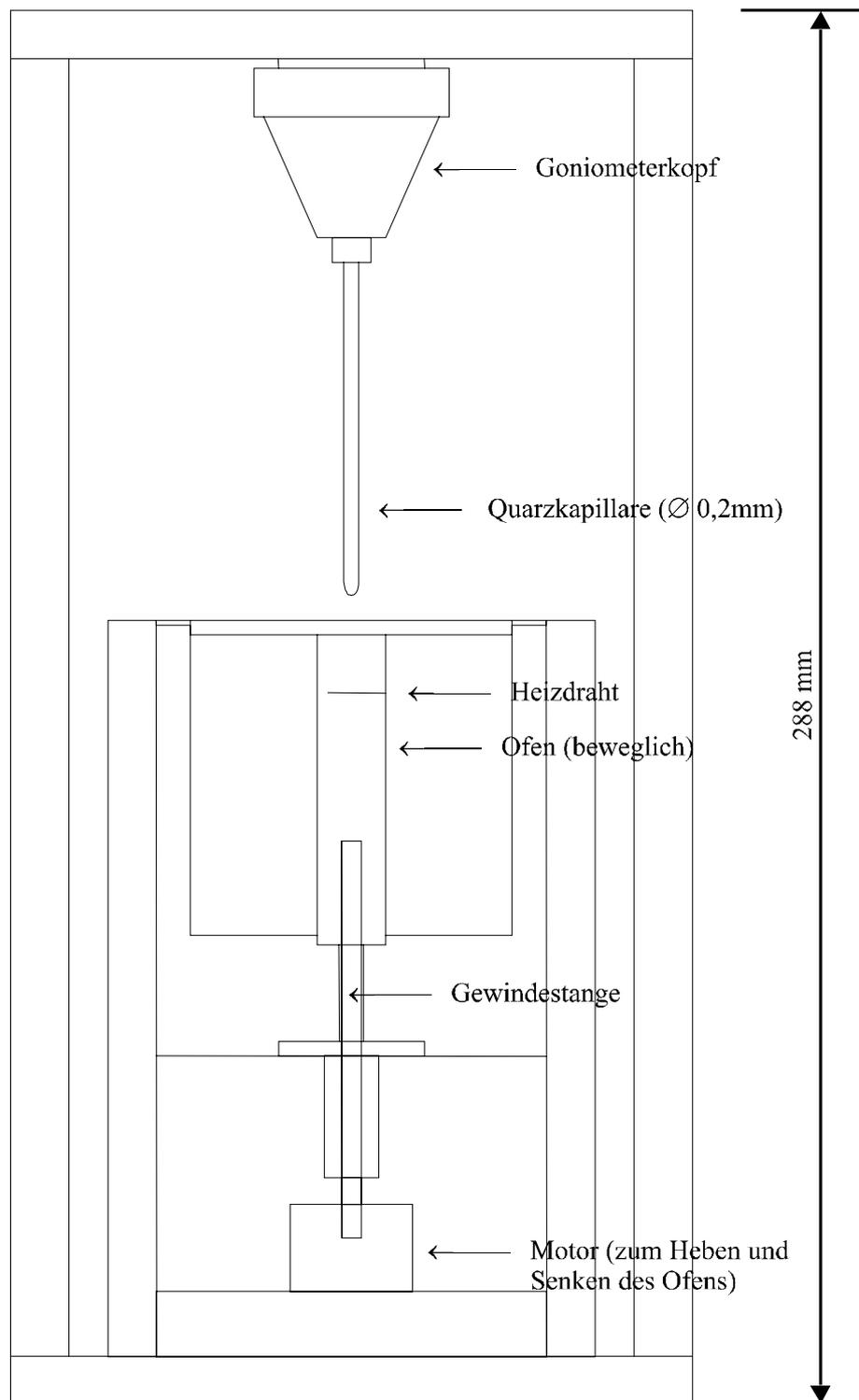


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung des Ofens zur Einkristallzucht nach dem Prinzip des Zonenschmelzens.

Schlaufe eines Heizdrahtes, die sich 5 mm tief in einem Keramikrohr befindet. Im Mittelpunkt der Schlaufe liegt eine Temperatur von 650°C vor. Der gesamte Ofen bewegt sich mit einem Vorschub von 1 mm pro 15 Stunden auf die Kapillare zu. Nach einem Durchlauf (ca. 10Tage) wurden die Kristalle zwei Wochen bei 300°C getempert.

4. Charakterisierung

4.1 Pulveruntersuchungen

4.1.1 Röntgenfilmuntersuchungen

Die zu untersuchenden pulverförmigen Präparate wurden mit Hilfe von Guinieraufnahmen (Huber-Guinier-System 600, Firma Huber, Rimstig) charakterisiert.

Hierfür wurden die Präparate feingemörsert auf einen Probenträger aufgetragen. Um diese vor Feuchtigkeit zu schützen, wurden sie mit Tesafilm abgeklebt.

Die Aufnahme der Präparate erfolgte mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154,051 \text{ pm}$). Um eine genauere Bestimmung der Gitterkonstante vornehmen zu können, wurde α -Quarz ($a = 491,36 \text{ pm}$, $c = 540,54 \text{ pm}$ [9]) als innerer Standard verwendet.

Die erhaltenen Filme wurden mit einem Guinier-Viewer der Firma Enraf-Nonius, Delft (Niederlande) ausgemessen. Die Verfeinerung der Gitterkonstante erfolgte mit dem Programm LSUCR [10] nach dem Least-Square-Verfahren.

4.1.2 Röntgendiffraktometeruntersuchungen

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem Stoe Stadip-P Röntgenpulverdiffraktometer (Fa. Stoe) mit ortsempfindlichen Detektor (OED) vermessen. Bei der Meßgeometrie handelte es sich um eine Debye-Scherrer analoge Anordnung. Die Probe befand sich in einem Markröhrchen mit 0,2 mm Durchmesser. Als Primärstrahl wurde monochromatische $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154,051 \text{ pm}$) verwendet. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$. Die Verfeinerung der Gitterkonstante erfolgte mit dem Programmpaket WinXpow [11] von Stoe.

4.1.3 Neutronendiffraktometeruntersuchungen

Das Neutronenpulverdiffraktogramm wurde am hochauflösenden Pulverdiffraktometer 3T2 des Laboratoire Léon Brillouin (LLB) in Saclay, Frankreich

bei Raumtemperatur aufgenommen. Während der Messung befand sich die Probe im gasdichten Vanadiumcontainer (Probenvolumen $3\text{-}4\text{cm}^3$), wobei die Wellenlänge des Primärstrahls $122,53\text{ pm}$ ($\text{Ge } (335)$) betrug. Die Detektion der Reflexintensitäten erfolgte durch einen Flächendetektor. Die Verfeinerung der erhaltenen Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm FULLPROF [12], das auf der Rietveld-Methode [13] basiert. Die verwendeten Streulängen entsprechen den von Koester und Rauch [14] tabellierten Werten: $b(\text{Li}) = -1,900\text{ fm}$, $b(\text{Na}) = 3,630\text{ fm}$, $b(\text{Mg}) = 5,375\text{ fm}$ und $b(\text{Cl}) = 9,577\text{ fm}$.

4.2 Einkristalluntersuchungen

4.2.1 Präzessionsaufnahmen

Zur Bestimmung der Elementarzelle, Laue-Symmetrie und der Auslöschungsbedingungen von Einkristallen sowie der Überprüfung der Kristallqualität wurden Beugungsaufnahmen angefertigt. Hierfür wurde eine Buerger-Präzessions-Kamera (Fa. Huber, Rimsting) unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung eingesetzt.

4.2.2 Vierkreis-Diffraktometermessungen

Die Messung der Reflexintensitäten wurde mit Hilfe eines CAD4 (Computerisiertes Automatisches Diffraktometer) -Einkristalldiffraktometer (Fa. Enraf-Nonius, Delft, Niederlande) ermittelt. Als Strahlenquelle wurde graphit-monochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung verwendet. Intensitätsschwankungen während der Messung wurden durch eine periodische Aufnahme von Kontrollreflexen und anschließende Skalierung durch diese ausgeglichen. In regelmäßigen Abständen wurden automatisch Orientierungskontrollen durchgeführt. Alle gemessenen Reflexintensitäten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert. Die Absorptionskorrektur erfolgte empirisch mit Hilfe der Ψ -Scan Methode [15].

Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programmpakete NRCVAX [16] und SHELXL93 [17] verwendet.

Zur graphischen Darstellung der Strukturen wurde das Programm ATOMS [18] verwendet.

4.2.3 IPDS-Messungen

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem STOE-IPDS-Einkristalldiffraktometer mit einem orientierten Graphit-Monochromator. Die verwendete Wellenlänge betrug 71,073 pm. Weitere Details zur Messung sind in den zugehörigen Kapiteln angegeben. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte mit dem Programm X-Red [19] korrigiert. Die numerische Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm X-Shape [20], indem die Kristallflächen mit Hilfe von symmetrieäquivalenten Reflexen optimiert wurden. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte mit dem Programmpaket SHELXL97 [21].

4.2.4 Neutronen-Einkristallmessungen

Die Messung der Neutronenintensitäten erfolgte zum einen im FZ Jülich am Vierkreisdiffraktometer SV28 D2R mit der Wellenlänge von 124,1 pm (Monochromator: Cu 200). Die Datensammlung erfolgte mit einem ^3He gefüllten Zählrohr und anschließender Integration der Reflexintensitäten. Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm PRON96 [22].

Des Weiteren wurde eine Messung am Vierkreisdiffraktometer D19 für große Elementarzellen am Institut Max von Laue – Paul Langevin (ILL) in Grenoble durchgeführt. Die verwendete Wellenlänge betrug hierbei 153,50(3) pm (Monochromator: Cu 220). Zur Sammlung der Intensitätsdaten wurde ein zweidimensionaler ortsempfindlicher Detektor, bestehend aus 8192 Zellen, verwendet.

Zur Verfeinerung der mit Hilfe von Neutroneneinkristalluntersuchungen ermittelten Strukturen wurde das Programm SHELXL97 [21] verwendet, wobei für die Streulängen die von Sears [23] ermittelten Werte verwendet wurden: $b(\text{Co}) = 2,49 \text{ fm}$, $b(\text{Mo}) = 6,715 \text{ fm}$, $b(\text{V}) = -0,3824 \text{ fm}$, $b(\text{N}) = 9,36 \text{ fm}$, $b(\text{I}) = 5,28 \text{ fm}$, $b(\text{O}) = 5,803 \text{ fm}$ und $b(\text{H}) = -3,739 \text{ fm}$.

4.3 Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse

Die Untersuchung von mikrokristallinen Proben erfolgte an einer Mikrosonde des Typs CS 44 SEM der Firma Cam Scan, Cambridge (UK). Das Gerät besitzt eine spezielle Schleuse, mit der ein Container für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen eingeschleust werden kann. Ein EDX-Gerät des Typs DS-701 144-10 der Firma EDAX, Cambridge (UK) sowie WDX-Zusatz des Typs WDX-3PC der Firma Microspec, Fremont (USA) dienten zur quantitativen Analyse.

4.4 Thermoanalytische Untersuchungen

Neben der röntgenographischen Untersuchung von Strukturänderungen können diese auch anhand von thermischen Effekten nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung dieser thermischen Effekte wurde ein DSC7-Kalorimeter (Fa. Perkin-Elmer, Düsseldorf) verwendet. Dafür wurden jeweils 10 - 20 mg der zu untersuchenden Probe in einem Goldtiegel eingewogen, welcher hinterher mit einer dafür vorgesehenen Presse kalt verschweißt wurde. Als Referenz diente ein leerer Goldtiegel. Bei der Messung betrug die Aufheizrate zwischen 10 und 20 °C / min.

Vor der thermoanalytischen Untersuchung erfolgte eine Kalibrierung des Gerätes mittels der Bestimmung der Schmelztemperatur und der Schmelzenthalpie von Indium und Zink.

4.5 NMR-Untersuchung

Die durchgeführten Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der ^7Li - und ^6Li -Kerne sowie die Bestimmung der T_1 -Relaxationszeiten nach der Inversion-Recovery-Technik erfolgte an einem Fourier-Transform-Pulspektrometer MSL 300S (Fa. Bruker, Rheinstetten) bei einer Magnetfeldstärke von 7,05 T. Zur Messung wurden die Proben gut gemörsert, in einen ZrO_2 -Rotor mit 4 mm Durchmesser überführt und mit Kel-F-Kappen verschlossen. Zur Aufnahme der Signale wurden die Proben mit einem Ein-Sequenz-Puls bestrahlt, der die makroskopische Magnetisierung in die y-Ebene legt (90°-Puls). Zur

Unterdrückung der anisotropen Wechselwirkungen wurde die Magic-Angle-Spinning-Technik (MAS) angewendet, bei der sich die Probe mit einem Winkel von $54,7^\circ$ um das äußere Magnetfeld B_0 dreht. Die Rotationsfrequenz betrug dabei 15 kHz.

Die untersuchten Kerne hatten bei einer Magnetfeldstärke von 7,05 T folgende Resonanzfrequenzen: ^7Li : 116,58 MHz und ^6Li : 44,14 MHz.

Um den erhaltenen Resonanzen eine chemische Verschiebung zuordnen zu können, wurde eine Kalibrierung mit $^6\text{LiCl}$ als Referenzsubstanz vorgenommen gemäß $\delta \text{ [ppm]} = (\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{LiCl}}) / 44,14 \text{ MHz}$.

5. Festkörper-NMR-Untersuchungen an ternären und quaternären Lithiummagnesiumchloriden

5.1 Einleitung

Aufgrund der 1945 gemachten Entdeckung des magnetischen Kernresonanz-effektes in kondensierter Phase durch die beiden Arbeitsgruppen Bloch [24] und Purcell [25] hat sich die ^1H NMR-Spektroskopie zu einer der wichtigsten Methoden der Strukturaufklärung in der organischen Chemie entwickelt. Der Grund dafür ist die leichte Zugänglichkeit der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten, welche unmittelbar in chemische Informationen umgesetzt werden können.

Der Versuch die NMR-Spektroskopie auch auf Festkörper anzuwenden, führte anfänglich nicht zum Erfolg. Die Ursachen hierfür sind vor allem die intermolekularen Wechselwirkungen, wie Dipol-Dipol- und Quadrupolwechselwirkungen. Diese führen dazu, daß die Absorptionsspektren breite Banden mit Halbwertsbreiten von mehreren Kilohertz aufweisen und somit die gesamten Informationen bezüglich der lokalen Umgebung des Kernes verloren gehen.

Erst die Entwicklung von neuen experimentellen Meßmethoden erlaubte es, hochaufgelöste NMR-Spektren von Festkörpern zu erhalten. Hierzu gehört besonders das von Andrew [26] entwickelte Magic Angle Spinning Experiment (MAS) sowie das von Pines et al. [27] ausgearbeitete Cross Polarisation Experiment (CP).

Durch diese neuen Methoden kann die NMR-Spektroskopie auch zur Untersuchung von festen Stoffen herangezogen werden, welche für die Festkörperchemie von großem Interesse ist. So ist es unter anderem möglich, Lithium in Feststoffen zu untersuchen, wodurch zusätzliche Informationen über die verschiedenen Lithiumumgebungen gewonnen werden können. Durch diese Methode können die röntgenographisch ermittelten Ergebnisse bestätigt werden bzw. zusätzliche Informationen gewonnen werden.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Festkörper-NMR-Untersuchungen wiedergegeben. Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der NMR-Spektroskopie werden die Resultate der Li MAS-NMR-Spektroskopie an ternären und quaternären Lithiummagnesiumchloriden dargestellt. Da die Ergebnisse der Li MAS-NMR-spektroskopischen Unter-

suchungen an der ternären Verbindungsreihe bereits publiziert wurden [28], folgt in Kapitel 5.3 eine original getreue Wiedergabe dieser Veröffentlichung.

5.2 Grundlagen

Atomkerne, bei denen entweder die Protonenanzahl oder die Neutronenanzahl ungerade ist oder eine ungerade Anzahl Nukleonen vorliegt, besitzen einen Kernspin $P = h/2\pi * \sqrt{I(I+1)}$. Dabei ist h die Planck-Konstante und I die Kernspinquantenzahl. Durch den Kernspin wird im Atomkern ein magnetisches Moment $\mu = \gamma * P$ hervorgerufen, wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist, das eine charakteristische Stoffkonstante darstellt. Wird nun ein äußeres Magnetfeld B_0 angelegt, so können sich die paramagnetischen Kerne in $2I + 1$ Richtungen zum angelegten Magnetfeld orientieren, wobei sie gleichzeitig eine Präzessionsbewegung mit der Larmorfrequenz $\omega_0 = \gamma * B_0$ um die Feldrichtung ausführen. Dadurch wird die Entartung der Energiezustände aufgehoben. Die daraus resultierende Energieaufspaltung $\Delta E = \gamma * h/2\pi * B_0$ wird um so größer, je größer das angelegte Magnetfeld ist. Durch die Aufnahme von Energie geeigneter Wellenlänge kann der Spin durch Umklappen vom energieärmeren in den energiereicheren Zustand übergehen. Diese Absorption wird als Resonanzsignal registriert. Das Resonanzsignal eines Kernes ist somit von der Feldstärke abhängig, welche am Ort des Kernes vorherrscht. Da durch die am Kern vorhandenen Elektronen ebenfalls ein Magnetfeld induziert wird, welches nach der Lenzschen Regel entgegengerichtet ist, wird der Atomkern vom äußeren Magnetfeld abgeschirmt. Der Kern spürt ein geringeres Magnetfeld als in Wirklichkeit vorhanden ist. Ein Maß für die Schwächung des äußeren Magnetfeldes ist die Abschirmungskonstante σ . Somit können für einen Kern mit verschiedenen chemischen Umgebungen verschiedene Resonanzsignale ermittelt werden.

NMR-Spektroskopie kann für Flüssigkeiten ohne große Probleme angewendet werden, da die Spektren nur von den Zeeman-Wechselwirkung mit dem äußeren Feld, der Abschirmungskonstante und der skalaren Spin-Spin-Wechselwirkung beeinflusst werden.

Messungen in Festkörpern sind nicht so leicht zugänglich, weil noch einige Effekte hinzukommen, welche in Flüssigkeiten nicht auftreten. Die wichtigsten

Wechselwirkungen in Festkörpern sind in der folgenden Gleichung in Form von Hamilton-Operatoren angegeben [29, 30]:

$$H = H_Z + H_Q + H_D + H_{CS} + H_{SC}$$

H_Z : Zeeman - Wechselwirkung ($10^6 - 10^9$ Hz)

H_Q : Quadrupol - Wechselwirkung ($0 - 10^9$ Hz)

H_D : Dipol - Dipol - Wechselwirkung ($0 - 10^5$ Hz)

H_{CS} : chemischer Verschiebungsterm ($0 - 10^5$ Hz)

H_{SC} : Spin - Spin - Wechselwirkung ($0 - 10^4$ Hz)

Die Werte in den Klammern geben die Größenordnung der Wechselwirkungen wieder.

Sofern die Atomkerne ein magnetisches Moment besitzen ($I \neq 0$) kommt es zwischen dem Kern und dem Magnetfeld zur Zeemann-Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung ist sowohl in Flüssigkeiten als auch in Feststoffen der wichtigste Effekt und macht die NMR-Spektroskopie erst möglich. Die Zeeman-Wechselwirkung ist direkt proportional zum angelegten Magnetfeld und dem gyromagnetischen Verhältnis. Da jeder Atomkern ein charakteristisches gyromagnetisches Verhältnis besitzt, resultieren daraus unterschiedliche Frequenzen für den Kern.

Quadrupolwechselwirkungen werden durch das Auftreten von Wechselwirkungen zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten am Kernort verursacht. Bedingung dafür ist, daß das Quadrupolmoment ungleich Null ist, was für alle Kerne mit einer Kernspinquantenzahl $I > 1/2$ erfüllt wird. Das elektrische Quadrupolmoment ist ein Maß für die Abweichung der Kernladung von der Kugelsymmetrie, was in Abbildung 5.1 dargestellt wird. Ist das Quadrupolmoment gleich Null, so ist die Kernladung kugelsymmetrisch verteilt. Bei Quadrupolmomenten größer oder kleiner als Null wird die Kernladung in Richtung der Spinachse gedehnt oder gestaucht. Der elektrische Feldgradient wird durch die den betreffenden Kern bzw. das Molekül umgebenden Elektronen hervorgerufen. Somit können anhand der Quadrupol-Wechselwirkung Aussagen über die räumliche Umgebung getroffen werden.

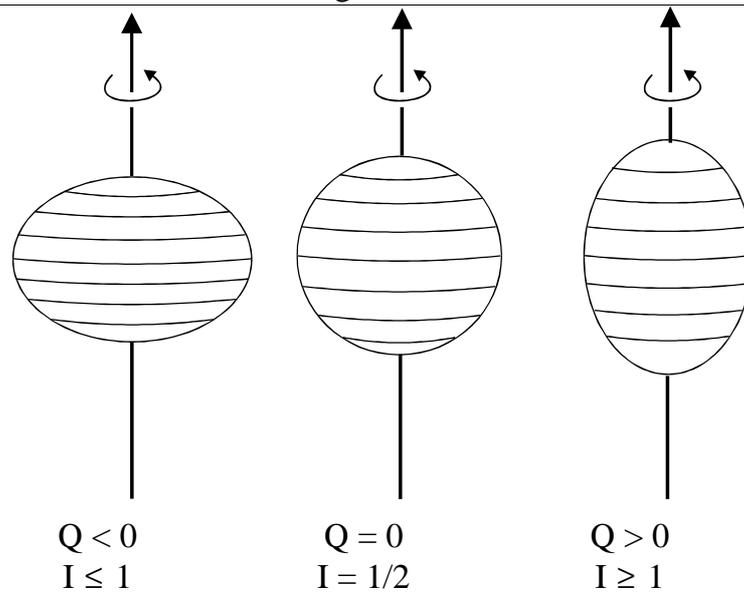


Abbildung 5.1 Kernquadrupolmoment und rotationssymmetrische Ladungsverteilung in Kernen.

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen treten auf, wenn zwei magnetische Kernpole durch den Raum miteinander wechselwirken können. Diese Wechselwirkungen führen zu einer Verbreiterung des Resonanzsignals bis hin zur Aufspaltung. Die Stärke der Wechselwirkung ist abhängig von dem magnetischen Moment der Kerne, welches wiederum von dem gyromagnetischen Verhältnis bestimmt wird. Weiterhin spielt der Abstand zwischen den beiden Kernen r eine entscheidende Rolle, weil die Wechselwirkung drastisch mit r^{-3} abnimmt.

Wie oben schon beschrieben wird der chemische Verschiebungsterm durch die abschirmende Wirkung der den Kern umgebenden Elektronen hervorgerufen. Dieser Effekt nimmt mit steigender Elektronenzahl zu. Durch diesen Effekt wird das Resonanzsignal verbreitert und zusätzlich nimmt das Signal eine asymmetrische Form an.

Das Phänomen der Spin-Spin-Wechselwirkungen kann beobachtet werden, wenn zwischen einzelnen benachbarten Kernen magnetische Wechselwirkungen auftreten. Diese führen dazu, daß sich das Resonanzsignal in ein Multiplett aufspaltet. Es spielt bei der Festkörper-NMR nur eine untergeordnete Rolle, weil Spin-Spin-Wechselwirkungen durch die wesentlich dominanteren Quadrupol-Wechselwirkungen überlagert werden.

5.3 ^6Li and ^7Li MAS-NMR studies on fast ionic conducting inverse spinel-type $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ and normal spinel-type Li_2ZnCl_4 **R. Nagel^a, Ch. Wickel^a, J. Senker^b and H.D. Lutz^{a,*}**^a *Anorganische Chemie I, Universität-GH Siegen, 57068 Siegen, Germany*^b *Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, 44221 Dortmund, Germany* ⁺

Abstract

The ^6Li and ^7Li MAS-NMR signals of fast ionic conducting $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ have been assigned to the two lithium ion positions of their inverse spinel-type structure. The chemical shift of the two ^6Li signals of Li_2MgCl_4 is 1.2 ppm and 0.3 ppm compared to $^6\text{LiCl}$, that of normal spinel-type $^6\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$ is 0.2 ppm. Whereas the relative intensities of the ^6Li signals fairly well reflect the occupation factors of the tetrahedral and octahedral sites, the intensities of the ^7Li signals strongly deviate from the occupation factors. This is probably caused by distortion of the ^7Li signals through quadrupolar interaction. The different chemical shift and halfwidth of the signals are discussed with respect to shielding and dipolar interaction. Their change with increasing magnesium content can be explained by formation of vacancies at the tetrahedral sites on substitution of Li^+ by Mg^{2+} and clustering of the randomly distributed Li^+ and Mg^{2+} ions at the octahedral sites.

Keywords: ^6Li and ^7Li MAS-NMR measurements; Spinel-type chlorides; Lithium magnesium chloride solid solutions; Lithium zinc chloride

5.3.1 Introduction

Ternary lithium chlorides $\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}$ and Cd) belong to the best lithium ion conductors known so far [31-34]. They crystallize at room temperature in an inverse spinel-type structure with lithium ions on the tetrahedral 8a and octahedral 16d sites and random distribution of the Li^+ and Mg^{II} ions on the octahedral 16d site. The mechanisms of conductivity can be described as an interstitialcy diffusion of tetrahedrally coordinated lithium ions (8a site of space group $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) via empty octahedral interstitial 16c sites [32, 33].

In the case of lithium deficient compounds $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$, the conductivity is increased, especially at low temperatures [35]. This was assumed to be caused by the increasing number of vacancies at the tetrahedral 8a sites of the spinel structure. In addition to X-ray single crystal and neutron powder diffraction studies, Wickel et al. [6] performed ^6Li MAS-NMR experiments in order to study the distribution of the lithium ions on both lattice sites more detail. Indeed the two expected signals were observed but it was impossible to assign them unequivocally to the respective crystallographic sites. X-ray single crystal experiments on $\text{Li}_{1.7}\text{Mg}_{1.15}\text{Cl}_4$ [36] gave information about the site excess Mg^{2+} ions occupy.

Therefore, we carried out additional MAS-NMR experiments in order to obtain further indications for assignment of the observed signals. We tried to get this information via the chemical shift δ , the integral intensity and the halfwidth (full width at half maximum, FWHM) of the NMR signals. For comparison, we studied $^6\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$, which crystallizes as normal spinel with only one lithium site (16d) in the structure. ^7Li MAS-NMR measurements were also performed.

5.3.2 Experimental

Polycrystalline samples of $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ with $x = 0, 0.1$ and 0.15 were prepared by fusing stoichiometric amounts of anhydrous binary chlorides in evacuated sealed borosilicate glass tubes and subsequent annealing at 573K for about six weeks. The starting materials were $^6\text{LiCl}$ (95% ^6Li and 5% ^7Li), $^7\text{LiCl}$ (95% ^7Li and 5% ^6Li), MgCl_2 , and ZnCl_2 . LiCl was obtained by neutralizing the respective $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ solutions with HCl , evaporating H_2O and heating the precipitate at 573K in a vacuum. For MgCl_2 and ZnCl_2 , $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and commercial anhydrous ZnCl_2 were dehydrated and dried in a HCl stream at 733K and 573K, respectively. Since all compounds are sensitive to air and moisture, they must be handled in a glove box under an argon atmosphere. All samples were characterized by X-ray Guinier powder photographs (Huber Guinier 600 system) using $\text{CuK}\alpha_1$ radiation.

The MAS-NMR spectra were measured by using a Fourier Transform Bruker MSL400P impulse spectrometer operating at a magnetic field strength of 9.3947 T. For the measurements, the powdered samples were filled in ZrO_2 rotors

of 7 mm (^6Li) and 4 mm (^7Li) in diameter. The spinning frequencies were 5kHz (^6Li) and 15kHz (^7Li). The chemical shifts in the ^6Li and ^7Li spectra were referred to the Li signal of solid $^6\text{LiCl}$ and $^7\text{LiCl}$, respectively, as reference. The signals were fitted with mixed Gaussian and Lorentz functions.

5.3.3 Results

The spectra of $^6\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ (see Fig. 5.3.1) show two clearly separated signals in accordance with the two Li positions in the inverse spinel structure. These signals are shifted to lower field as compared with $^6\text{LiCl}$. Both signals are shifted to high field with increasing magnesium content (x values) where the low field signal (signal 1) finds a greater shift. Thus, the separation of the signals decreases with increasing values of x. The halfwidth of both signals also changes with increasing x, that of signal 1 increases, whereas for signal 2 a decrease is observed.

The same samples seen in the light of ^7Li MAS-NMR measurement (see Fig. 5.3.2) also display two signals. They are, however, not as distantly separated from each other as in the ^6Li MAS-NMR spectra. This may be due to the greater quadrupole moment of the ^7Li nucleus, which increases the halfwidth of the signal. With increasing magnesium content the two signals merge in so far that a separation is no more possible. In addition, the signal intensities of the ^6Li MAS-NMR spectra and those of the ^7Li MAS-NMR measurement are not alike. Thus, the ^6Li spectra show a signal ratio of 1:1 in first approximation whereas the ratio of the ^7Li signals is about 1:2.4. This is not surprising because ^7Li MAS-NMR signals usually cannot be directly correlated with crystallographic site populations [37].

The spectrum of $^6\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$ (see Fig. 5.3.3), in which the Li nuclei only occupy octahedral 16d sites, shows only one signal, as expected for one Li site. The chemical shift of the signal is with $\delta = +0.2$ ppm very small.

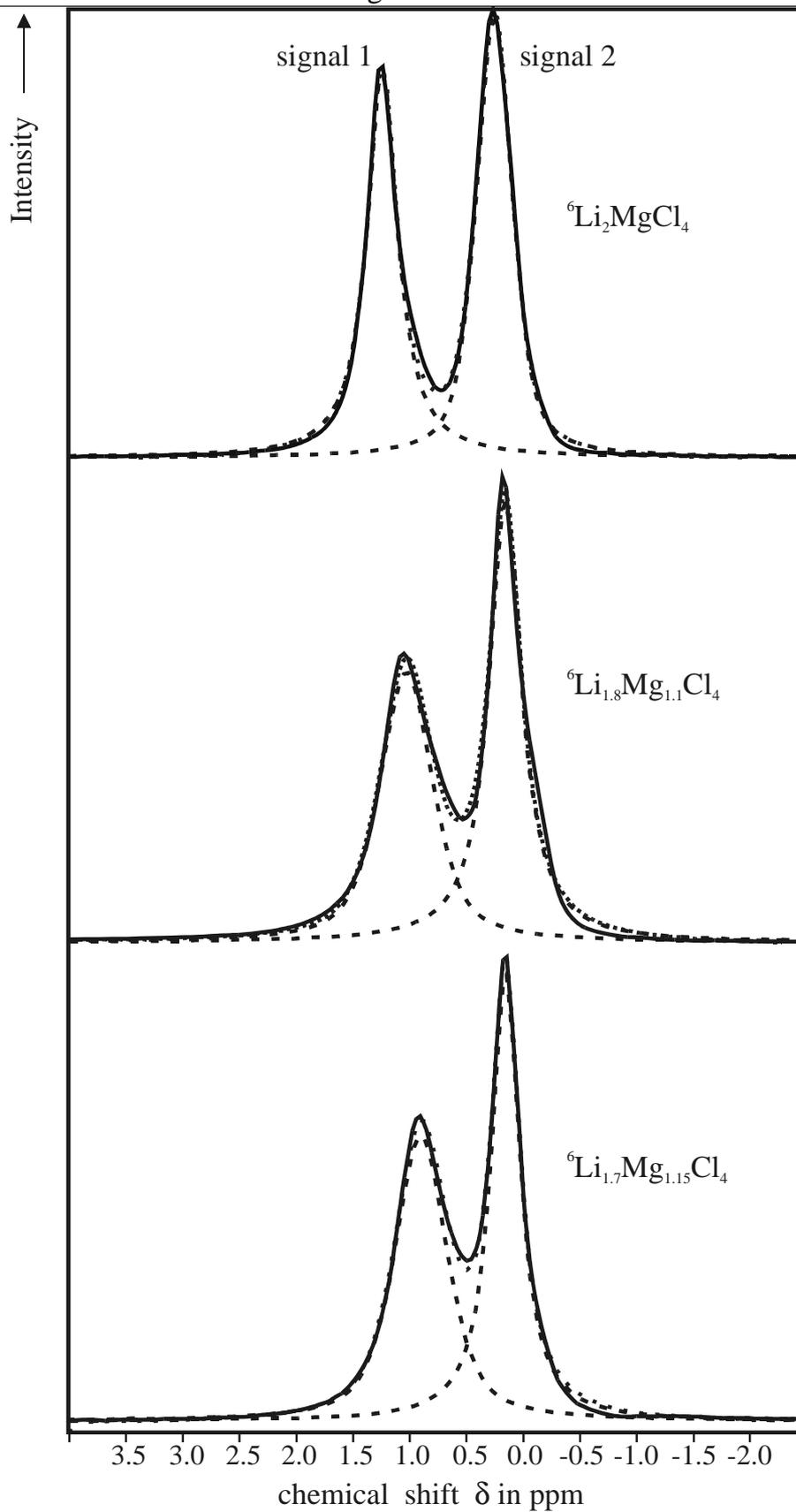


Figure 5.3.1 ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR signals of ${}^6\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ fitted with combined Gaussian and Lorentz functions; — observed, calculated and ---- calculated profiles of signal 1 and 2, respectively.

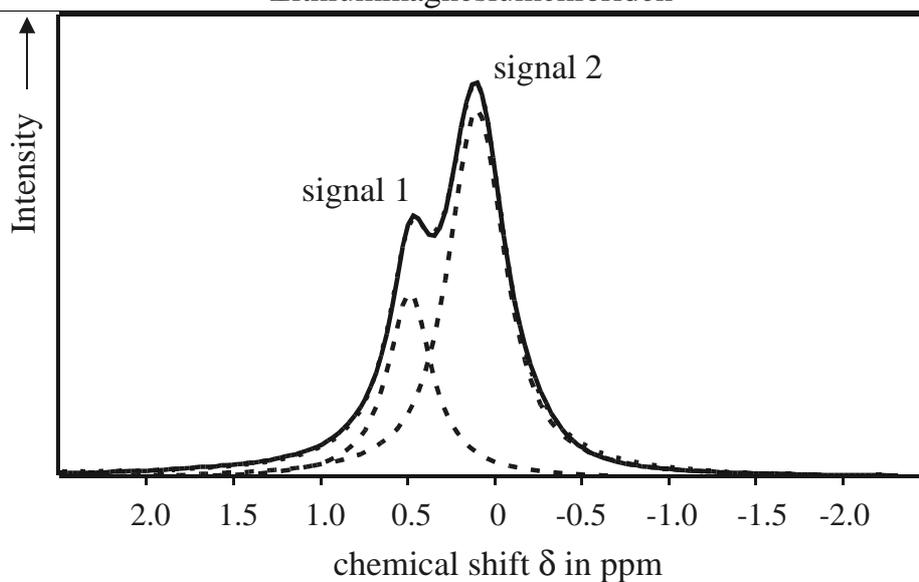


Figure 5.3.2 ^7Li MAS-NMR signals of $^6\text{Li}_2\text{MgCl}_4$ (5% ^7Li) (for further explanation see Fig. 5.3.1).

Table 5.3.1 ^6Li and ^7Li MAS-NMR data of $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ and $^6\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$

Compounds	signal 1 (tetrahedron, 8a site)			signal 2 (octahedron, 16d site)		
	δ^a	FWHM	Occupation ^b	δ^a	FWHM	Occupation ^b
	[ppm]	[Hz]		[ppm]	[Hz]	
$^6\text{Li}_2\text{MgCl}_4$	1.2	19.1	0.94	0.3	22.4	1.06
$^6\text{Li}_{1.8}\text{Mg}_{1.1}\text{Cl}_4$	1.0	32.5	0.83	0.2	20.2	0.97
$^6\text{Li}_{1.7}\text{Mg}_{1.15}\text{Cl}_4$	0.9	32.3	0.85	0.2	17.8	0.85
$^6\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$	-	-	-	0.2	27.5	2
$^7\text{Li}_2\text{MgCl}_4$	0.5	47.8	-	0.1	60.6	-

^a With respect to $^6\text{LiCl}$ and $^7\text{LiCl}$, respectively, in [6], the algebraic signs of the chemical shift were exchanged.

^b Determined from the area of the respective signal with regard to the total amount of Li.

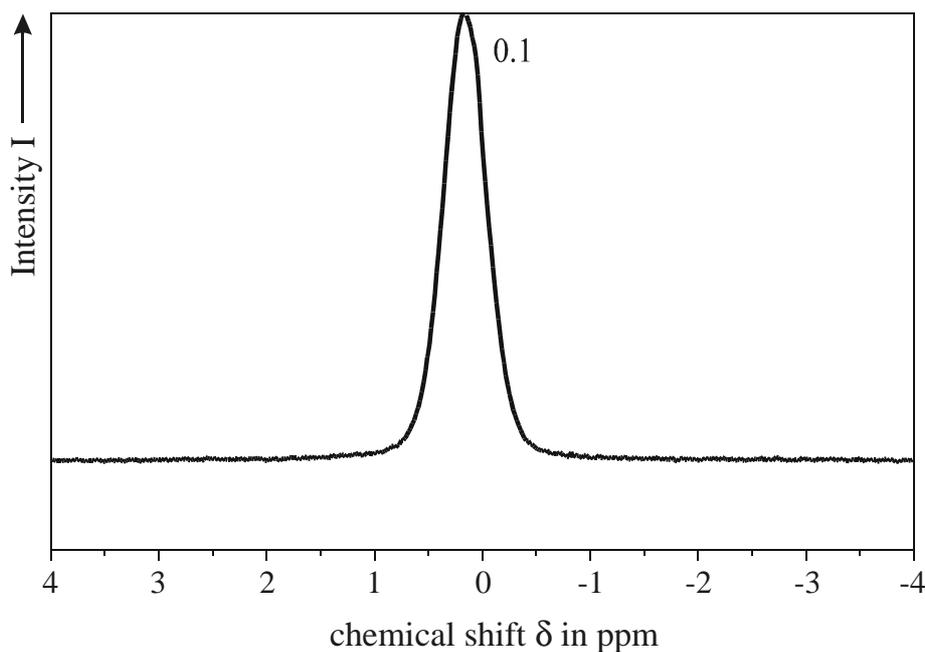


Figure 5.3.3 ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR signal of ${}^6\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$.

5.3.4 Discussion

Unfortunately, it is not easy to assign the MAS-NMR signals of the $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ series unequivocally to the two Li positions in the structure. In the case of other nuclei as, for example, ${}^{27}\text{Al}$ of aluminium oxide compounds [38] and ${}^{69}\text{Ga}$ of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [39], the NMR signal of the higher coordinated atoms is shifted to lower ppm values as compared to the lower coordinated one. However, these findings cannot be applied to our compounds safely as here the distance between the two signals is very small, i. e. $< 1\text{ppm}$. However, if one considers the results of Li_2ZnCl_4 , the chemical shift of its NMR signal corresponds to the signal with lower ppm value of the inverse spinel type Li_2MgCl_4 (signal 2) and consequently the signal 2 has to be assigned to the Li^+ ions at the octahedral site. Stebbins et al. [40] observed an analogous behavior of Li_4SiO_4 , in which the higher coordinated Li nucleus is more shielded than the lower coordinated one.

The X-ray single-crystal studies of $\text{Li}_{1.7}\text{Mg}_{1.15}\text{Cl}_4$ [36] showed that the additional Mg^{2+} ions replace Li^+ ions on the octahedral 16d sites the consequently produced vacancies being located at the tetrahedral 8a sites. If one compares this with the Li occupation derived from the intensity of signal 2 (see Table 5.3.1), the expected decrease by substitution with Mg is clearly observed. Since vacancies

are produced at the tetrahedral site an analogous decrease is expected and observed for the other signal. The latter, however, is not so clearly distinct as in the case of signal 2. A reason may be some overlapping of the two signals. Further, it is not known to what extent quadrupolar interaction of the Li nuclei is different for the two sites. Finally, it is also conceivable that the vacancies are at least partly located as well on the octahedral 16d sites.

Another criterion for assignment of the two signals is their halfwidth. There are three possible mechanisms of line broadening: (i) inhomogenous line broadening due to different shielding of a distinct nucleus because of the disordered environment (in the case of an inverse spinel-type structure), (ii) inhomogenous line broadening caused by quadrupolar interaction due to aberration from ideal cubic or tetragonal symmetry and (iii) homogenous line broadening due to dipolar-dipolar interaction. Line broadening effects caused by ionic motions can be excluded from our discussion because the interstitialcy diffusion of the tetrahedrally coordinated Li^+ ions is slow at ambient temperature.

In the case of dipolarly dominated broadening, the linewidth increases, the larger the number and the shorter the distance of surrounding Li^+ ions (homonuclear broadening) and Cl^- ions (heteronuclear broadening). This phenomenon is known in ^{13}C NMR-spectroscopy as NQS (non quaternary suppression) [41]. As it is shown below the halfwidth of the MAS-NMR signals and their change with increasing Mg content can be explained solely on the basis of homonuclear dipolar broadening. This does not mean that the other mechanisms (different shielding, heteronuclear dipolar broadening) are unimportant. Their influence, however, cannot be established from the observed line broadening effects.

If the octahedrally coordinated Li^+ ions are considered they are surrounded in the 2nd coordination sphere by each three randomly distributed octahedrally coordinated Li^+ and Mg^{2+} ions as well as by six tetrahedrally coordinated Li^+ ions (see Fig. 5.3.4). The tetrahedrally coordinated Li^+ ions are surrounded by four other tetrahedrally coordinated Li^+ ions and on average six octahedrally coordinated ones. Considering that the respective Li-Li distances range from $\text{Li}_o\text{-Li}_o < \text{Li}_o\text{-Li}_t < \text{Li}_t\text{-Li}_t$ the homonuclear interaction of the octahedrally coordinated Li^+ ions and, hence, the halfwidth of the respective signal exceed those of the tetrahedrally coordinated ones as it is observed in the ^6Li MAS-NMR spectra (see Table 5.3.1).

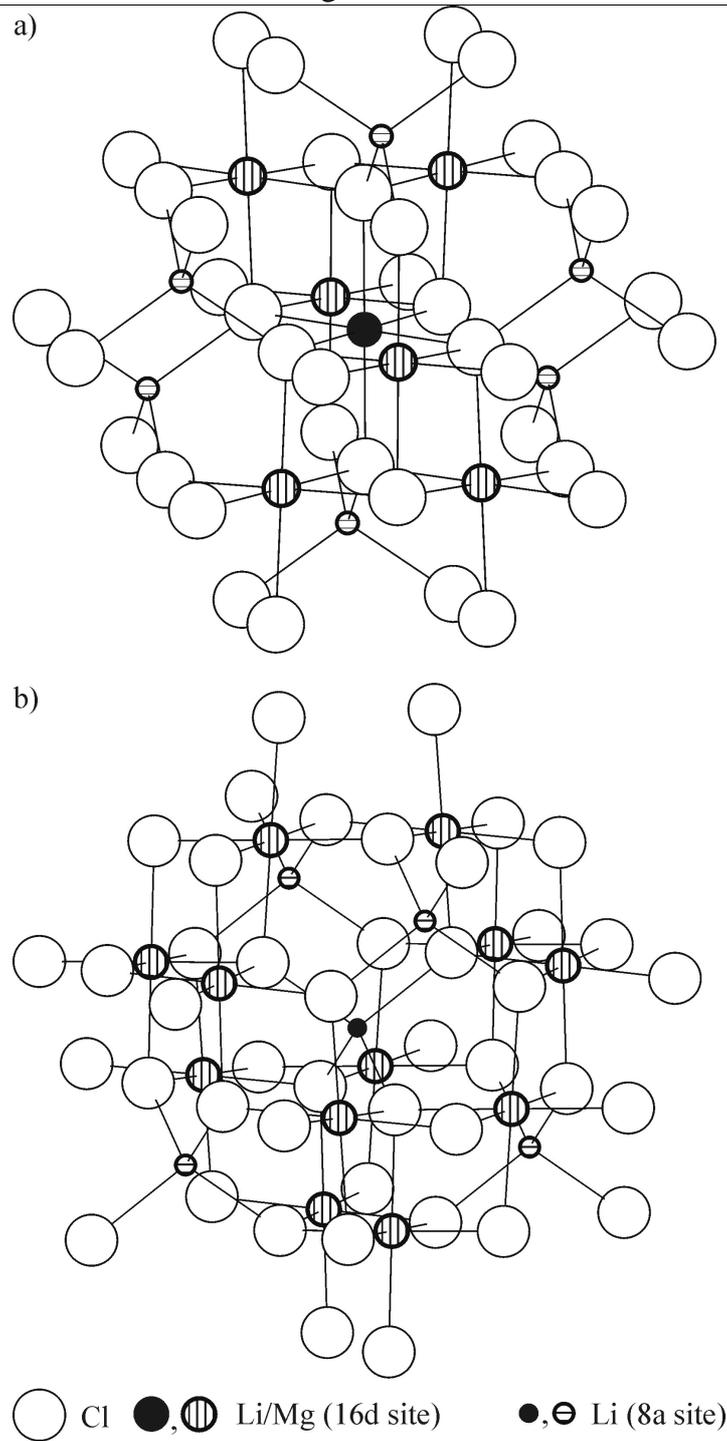


Figure 5.3.4 Surroundings (metal ions) of octahedral 16d sites (six 16d sites and six 8a sites) (a) and of tetrahedral 8a sites (twelve 16d sites and four 8a sites) (b) in spinel inverse structures.

The even larger halfwidth of the ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR signal of normal spinel-type ${}^6\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$ (see Table 5.3.1) can be easily explained by the still larger homonuclear interaction of the Li nuclei in this compound, which are surrounded by six (instead of on average three in the case of an inverse spinel-type structure) other Li^+ ions.

After substitution of octahedrally coordinated Li^+ ions by Mg^{2+} in the case of the ${}^6\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ solid solutions, the number of Li^+ ions in their environment decreases, not only that of the octahedrally coordinated ones but also those at the tetrahedral sites because a vacancy at the tetrahedral sites is produced for each built-in Mg^{2+} . Consequently, one would expect a decrease in halfwidth and this can be observed in the case of signal 2 (see Table 5.3.1).

As an additional consequence of formation of vacancies at the tetrahedral sites, random distribution of the Li^+ and Mg^{2+} ions at the octahedral sites is at least partly lifted. Instead Mg^{2+} ions are enriched in the neighbourhood of the vacancies and consequently Li^+ ions in that of the tetrahedrally coordinated Li^+ ions. Hence, with increasing Mg content both homonuclear interaction of these nuclei and the halfwidth of the respective signal increase (see Table 5.3.1).

The clustering of octahedrally coordinated Li^+ ions around the occupied (with Li) tetrahedral sites should increase shielding of the respective Li nuclei and, hence, shift the corresponding signal to high field as it is observed in the spectra (see Table 5.3.1). The assignment of the two signals thus established is confirmed by recent ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR studies of $\text{Li}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MgCl}_4$ solid solutions (s. Kapitel 5.4).

Acknowledgements

This study was supported by the Bundesminister für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) under contract 332-4003-03-Lu4SIE-7 and the Fonds der Chemischen Industrie.

5.4 ^6Li und ^7Li MAS-NMR-Untersuchungen an quaternären Lithiummagnesiumchloriden

5.4.1 Einleitung

Indem vorherigen Kapitel konnte mit Hilfe der MAS-Technik an ternären Lithiummagnesiumchloriden die beiden unterschiedlichen Lithiumpositionen in der inversen Spinellstruktur detektiert und zugeordnet werden. Die Zuordnung erfolgte dabei unter anderem durch die Intensitätsabnahme des Signal 2, hervorgerufen durch den ansteigenden Magnesiumgehalt in den Proben. Um nun noch weitere Hinweise für die bisherige Zuordnung zu erhalten, sollen in diesem Kapitel quaternäre Lithiummagnesiumchloride untersucht werden, bei denen Lithium durch ein Kation substituiert wird, welches in der Spinellstruktur nur eine bestimmte Position besetzt. Hierfür ist besonders das einwertige Kupfer geeignet. Weiterhin werden temperaturabhängige ^6Li MAS-NMR-Untersuchungen an der ^6Li angereicherten quaternären Verbindung $\text{Li}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{MgCl}_4$ durchgeführt, um eine Aussage über die unterschiedliche Verteilung der Lithiumionen bei den verschiedenen Temperaturen vornehmen zu können. Analog zu dem Einbau von Kupfer wird in Kapitel 5.4.3 Natrium in der inversen Spinellstruktur eingebaut, welches aufgrund seiner Ionengröße nur die oktaedrisch koordinierten Positionen besetzen kann.

Alle an den Kupferverbindungen durchgeführten Festkörper-NMR-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. T.W. Groß durchgeführt [42].

5.4.2 ^6Li MAS-NMR-Untersuchungen an ^6Li angereicherten $\text{Li}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MgCl}_4$

5.4.2.1 Ergebnisse und Diskussion

Die nach Kapitel 4.5 angefertigten MAS-NMR-Spektren der ^6Li - und ^7Li -Verbindungen sind in Abbildung 5.4.2.1 wiedergegeben. Bei der Betrachtung der Spektren läßt sich bei den ^6Li MAS-NMR-Messungen das Nichtvorhandensein

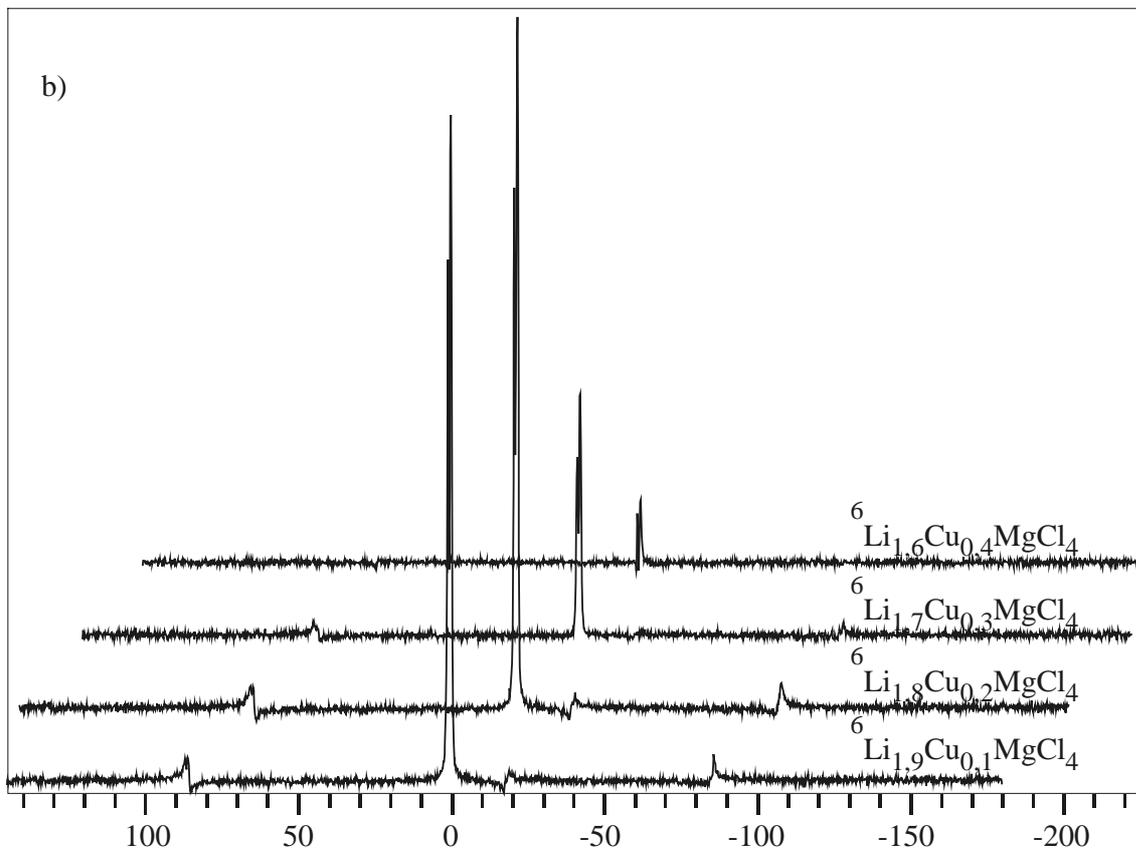
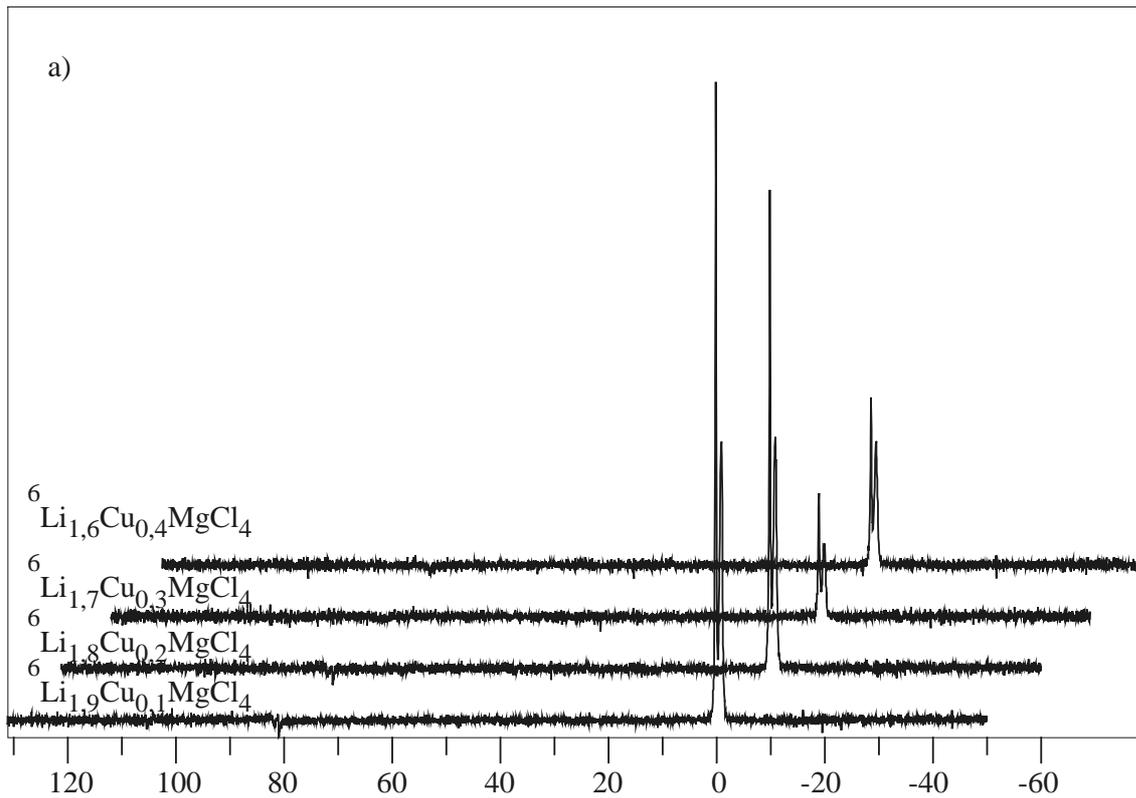


Abbildung 5.4.2.1 ${}^6\text{Li}$ (a) und ${}^7\text{Li}$ (b) MAS-NMR Spektren von ${}^6\text{Li}$ angereicherten $\text{Li}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MgCl}_4$.

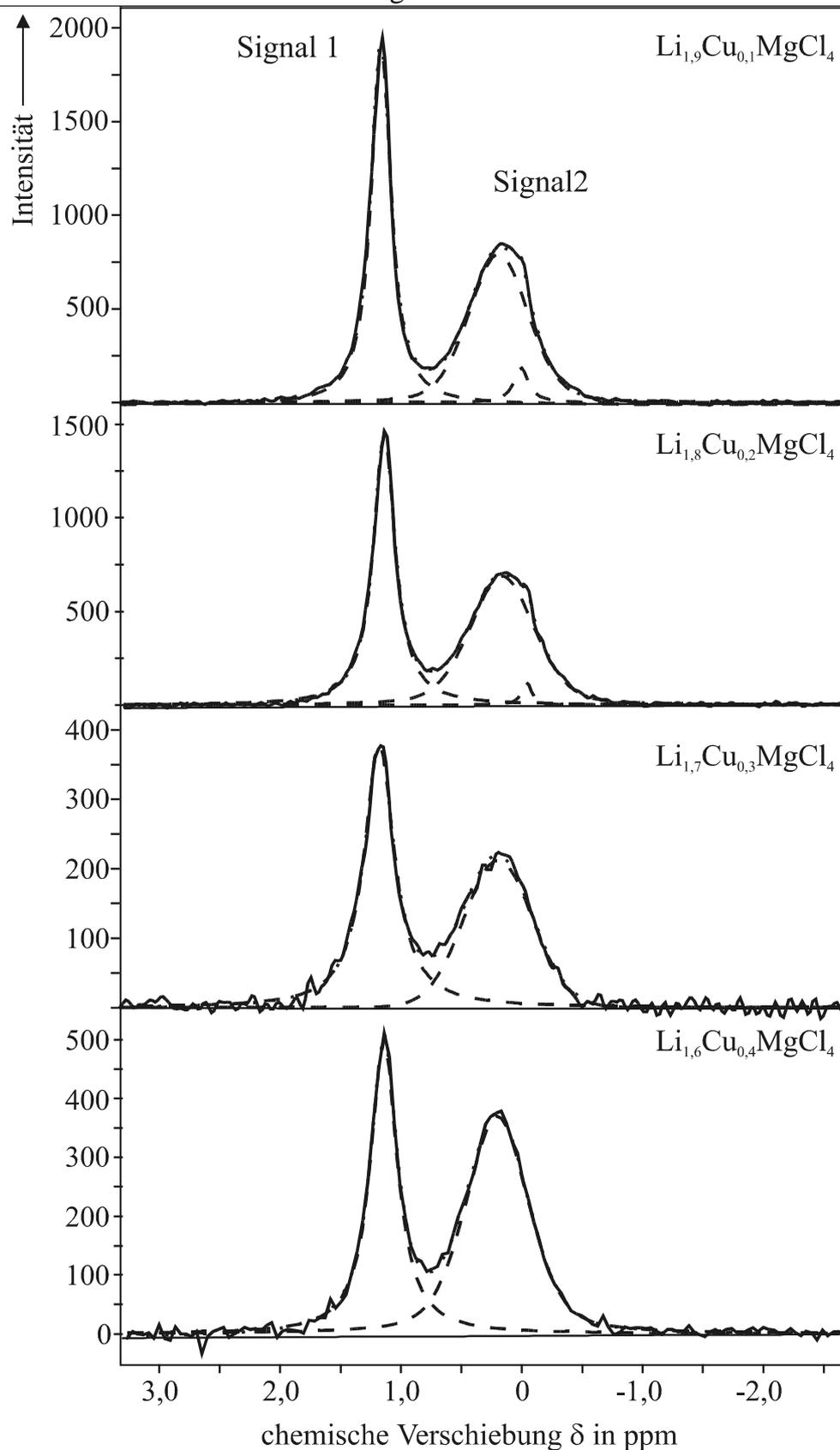


Abbildung 5.4.2.2 ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR-Spektren von ${}^6\text{Li}$ angereicherten $\text{Li}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MgCl}_4$ mit gemischt angepaßten Gauß-Lorentz-Funktionen; — beobachtete Spektren, angepaßte Spektren und ----- angepaßte Signale.

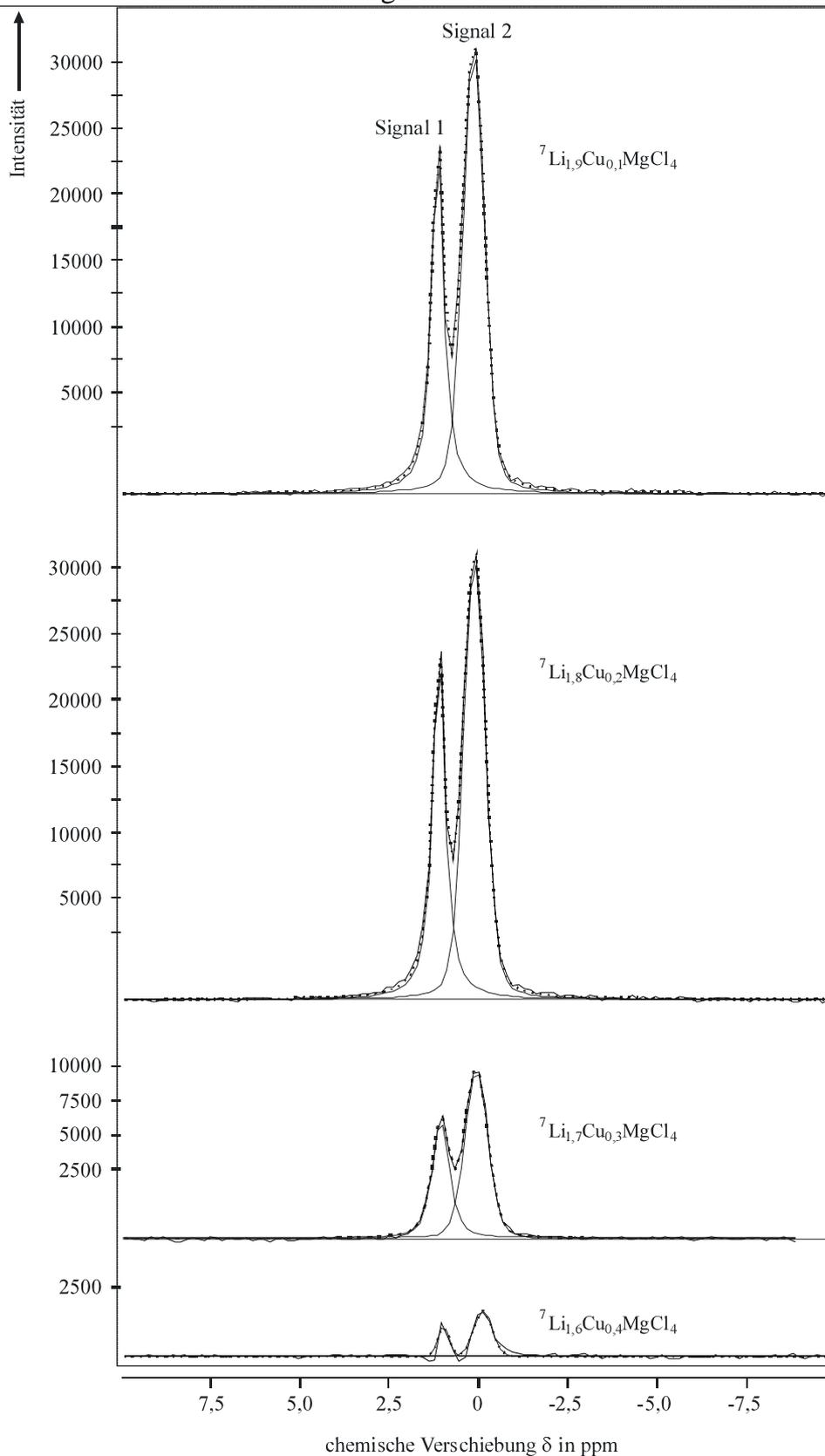


Abbildung 5.4.2.3 ${}^7\text{Li}$ MAS-NMR-Spektren von ${}^6\text{Li}$ angereicherten $\text{Li}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MgCl}_4$ (95% ${}^6\text{Li}$ und 5% ${}^7\text{Li}$) mit gemischt angepaßten Gauß-Lorentz-Funktionen; — beobachtete Spektren, angepaßte Spektren und ---- angepaßte Signale.

der Rotationsseitenbanden erkennen, was eine ausreichend hohe Rotationsfrequenz der Proben bedeutet. Infolgedessen befinden sich die gesamten Intensitäten im Zentralübergang und somit in den Hauptsignalen. Bei den ^7Li MAS-NMR-Messungen sind geringe Rotationsseitenbanden erkennbar. Trotz diesem Befund befinden sich auch hier fast die gesamten Intensitäten im Zentralübergang, so daß die Rotationsseitenbanden bei der Auswertung vernachlässigt werden können. Entsprechend der beiden Lithiumpositionen im inversen Spinell bestehen die Hauptsignale aus fast vollständig getrennten Dubletts. Um die genaue Lage der Signale mit den entsprechenden Intensitäten bestimmen zu können, wurden diese mit gemischten Gauß-Lorentz-Funktionen angepaßt. Zum Teil war es bei der Anpassung notwendig drei Signale zu verwenden. Die Ursache für das dritte Signal kann auf die Ionenleitfähigkeit zurückgeführt werden. Das bedeutet, daß bei Raumtemperatur die Wanderung der Lithiumionen so langsam ist, daß sie auf der oktaedrisch koordinierten 16c-Zwischengitterlage beobachtet werden kann. Es wäre aber auch denkbar, daß das dritte Signal durch geringe Mengen von nicht umgesetztem LiCl in der Probe hervorgerufen wird. Die Resultate der Simulation können in Abbildungen 5.4.2.2 und 5.4.2.3 betrachtet werden. Die aus der Anpassung der Signale ermittelten Werte sind in Tabelle 5.4.2.1 zusammengefaßt.

Alle Signale sind verglichen mit den Signalen von ^6Li angereichertem LiCl und ^7Li angereichertem LiCl tieffeld verschoben. Die Intensitäten, die gleichzeitig ein Maß für die Besetzung sind, bleiben für Signal 2 annähernd konstant mit steigendem Kupfergehalt. Bei dem Tieffeldsignal dagegen kann mit steigendem Kupfergehalt eine Abnahme beobachtet werden. Diese Beobachtung bestätigt die bei $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ getroffene Zuordnung der Signale mit Signal 1 für die tetraedrisch koordinierte 8a-Lage und Signal 2 für die oktaedrisch koordinierte 16d-Lage, da die Kupferatome ausschließlich die Tetraederlagen besetzen und somit die Lithiumkonzentration auf der tetraedrisch koordinierten 8a-Lage in der inversen Spinellstruktur abnimmt. Die chemische Verschiebung der Signale ist bei allen vier untersuchten Verbindungen unverändert. Dies scheint auf den ersten Blick ein überraschendes Ergebnis zu sein, da mit zunehmender Substitution der Lithiumionen eine Verschiebung der Signale zu erwarten wäre, analog zu den $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ -Verbindungen. Allerdings wurde bei den $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ -Verbindungen die Hochfeldverschiebung auf die, durch die Leerstellen erzeugte, Clusterbildungen zurückgeführt. Bei der hier untersuchten

Verbindungsreihe werden bei der Substitution der Lithiumionen durch Kupferionen keine Leerstellen erzeugt und somit sollte, wie beobachtet, keine Verschiebung der Signale auftreten. Die Halbwertsbreite von beiden Signalen steigt mit steigendem Kupfergehalt leicht an. Bezieht man sich hier auf den im letzten Kapitel geschilderten Einfluß der homonuklearen dipolaren Wechselwirkungen der Lithiumkerne, so sollte eine geringe Abnahme der Halbwertsbreite mit steigenden x-Werten beobachtet werden. Sind jedoch die heteronuklearen dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Lithium- und Kupferkernen größer als die homonuklearen dipolaren Wechselwirkungen der Lithiumkerne, so äußert sich dies in einer Zunahme der Halbwertsbreite.

Tabelle 5.4.2.1 ^6Li und ^7Li MAS-NMR-Daten von ^6Li angereicherten $\text{Li}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MgCl}_4$, in Klammern sind die Daten von Signal 3 wiedergegeben.

Verbindungen	Signal 1 (8a-Lage, tetraedrisch)			Signal 2 (16d-Lage, oktaedrisch)		
	δ^a [ppm]	FWHM [Hz]	Besetzung ^b	δ^a [ppm]	FWHM [Hz]	Besetzung ^b
$^6\text{Li}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{MgCl}_4$	1,2	8,8	0,96	0,2 (0,0)	25,6 (6,6)	0,87 (0,07)
$^6\text{Li}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{MgCl}_4$	1,2	9,7	0,86	0,2 (0,0)	27,4 (4,4)	0,90 (0,03)
$^6\text{Li}_{1,7}\text{Cu}_{0,3}\text{MgCl}_4$	1,2	13,3	0,92	0,2	29,2	0,79
$^6\text{Li}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{MgCl}_4$	1,1	11,5	0,67	0,2 (0,0)	27,4 (1,8)	0,93 (0,001)
$^7\text{Li}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{MgCl}_4$	1,1	46,8	0,71	0,1	82,2	1,19
$^7\text{Li}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{MgCl}_4$	1,1	54,0	0,69	0,1	85,8	1,11
$^7\text{Li}_{1,7}\text{Cu}_{0,3}\text{MgCl}_4$	1,1	67,5	0,66	0,1	88,2	1,04
$^7\text{Li}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{MgCl}_4$	1,1	39,0	0,45	0,1	69,6	1,15

^a Im Vergleich zu den Signalen von ^6Li angereichertem LiCl und ^7Li angereichertem LiCl , die auf 0 ppm gesetzt wurden.

^b Bestimmt aus der Fläche des betrachteten Signals unter Verwendung der Gesamtmenge an Lithium in der Verbindung.

Überraschend ist, daß trotz des deutlich größeren Quadrupolmoments der ^7Li -Kerne, verglichen mit denen von ^6Li , die MAS-NMR-Spektren beide Signale erkennen lassen (siehe Abb. 5.4.2.3). Dies war bei der Verbindungsreihe $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ nicht der Fall. Dort konnte das zweite Signal nur als Schulter beobachtet werden, wodurch es sehr schwierig war, aus den Spektren brauchbare Informationen zu erhalten. So wurde bei $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ ein Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Signalen von 1:2,4 beobachtet, was nicht erklärbar war. Bei den hier durchgeführten ^7Li MAS-NMR-Untersuchungen stimmen die Intensitätsverhältnisse gut mit dem Modell überein. Das Signal 2, entsprechend den oktaedrisch koordinierten Lithiumionen in der inversen Spinellstruktur, bleibt in erster Näherung konstant, während beim Signal 1 mit steigendem Kupfergehalt eine Abnahme beobachtet wird (siehe Tab. 5.4.2.1). Somit ist die große Diskrepanz bei den ^7Li MAS-NMR-Messungen bei $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ offensichtlich auf die schlechte bzw. nichtdurchführbare Trennung der beiden Signale zurückzuführen. Die anderen Parameter wie die chemische Verschiebung und die Halbwertsbreite zeigen exakt die gleichen Ergebnisse wie die ^6Li MAS-NMR Messungen. Allerdings weisen beide Signale aufgrund des größeren Quadrupolmoments eine deutliche Zunahme der Halbwertsbreiten auf. Der drastische Abfall der Halbwertsbreite bei $\text{Li}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{MgCl}_4$ ist auf den deutlichen Rückgang der absoluten Intensitäten zurückzuführen (siehe Abb. 5.4.2.3).

Die Spektren der temperaturabhängigen ^6Li MAS-NMR-Messungen von ^6Li angereichertem $\text{Li}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{MgCl}_4$ sind in Abbildung 5.4.2.4 wiedergegeben. Die aus der Anpassung der beiden Signale erhaltenen Informationen über die chemischen Verschiebungen, relativen Intensitäten und ihren Halbwertsbreiten sind in Tabelle 5.4.2.2 zusammengefaßt. Zum Teil war es bei der Anpassung der Spektren notwendig, ein drittes Signal mit zu berücksichtigen. Bei Raumtemperatur (293K) ist es zum ersten und einzigen Mal notwendig das Signal 2 mit einem zusätzlichen Signal anzupassen. Die Erklärung für dieses Signal wurde bereits oben gegeben. In einem Temperaturbereich von 303 – 323K ist es erforderlich das Signal 1 mit zwei Signalen zu simulieren, wobei das zusätzliche Signal in Tabelle 5.4.2.2 als Signal 1b bezeichnet wird, welches einen erheblichen Anteil an Intensität besitzt. Die Ursache für das Auftreten des zusätzlichen Signals ist bisher nicht geklärt. Es wäre denkbar, das ein Teil der Lithiumionen auf den unbesetzten 8b Tetraederlagen fehlgeordnet ist. Spector et al. [43] hatte 1982 einen Leitfähigkeitsmechanismus vorgeschlagen, bei dem die

Lithiumionen über die leeren Tetraederplätze wandern. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß ein Teil der tetraedrisch koordinierten Lithiumionen aus dem Zentrum heraus wandern. So etwas wurde unter anderem bei $[\text{Mg}^{2+}]_t[\text{Cr}_x^{3+}, \text{Al}_{2-x}^{3+}]_o\text{O}_4$ [44] beobachtet. Bei diesem Normal-Spinell konnte mittels optischer Fluoreszenz beobachtet werden, daß sich die Cr^{3+} -Ionen von der zentrosymmetrischen Position entfernen.

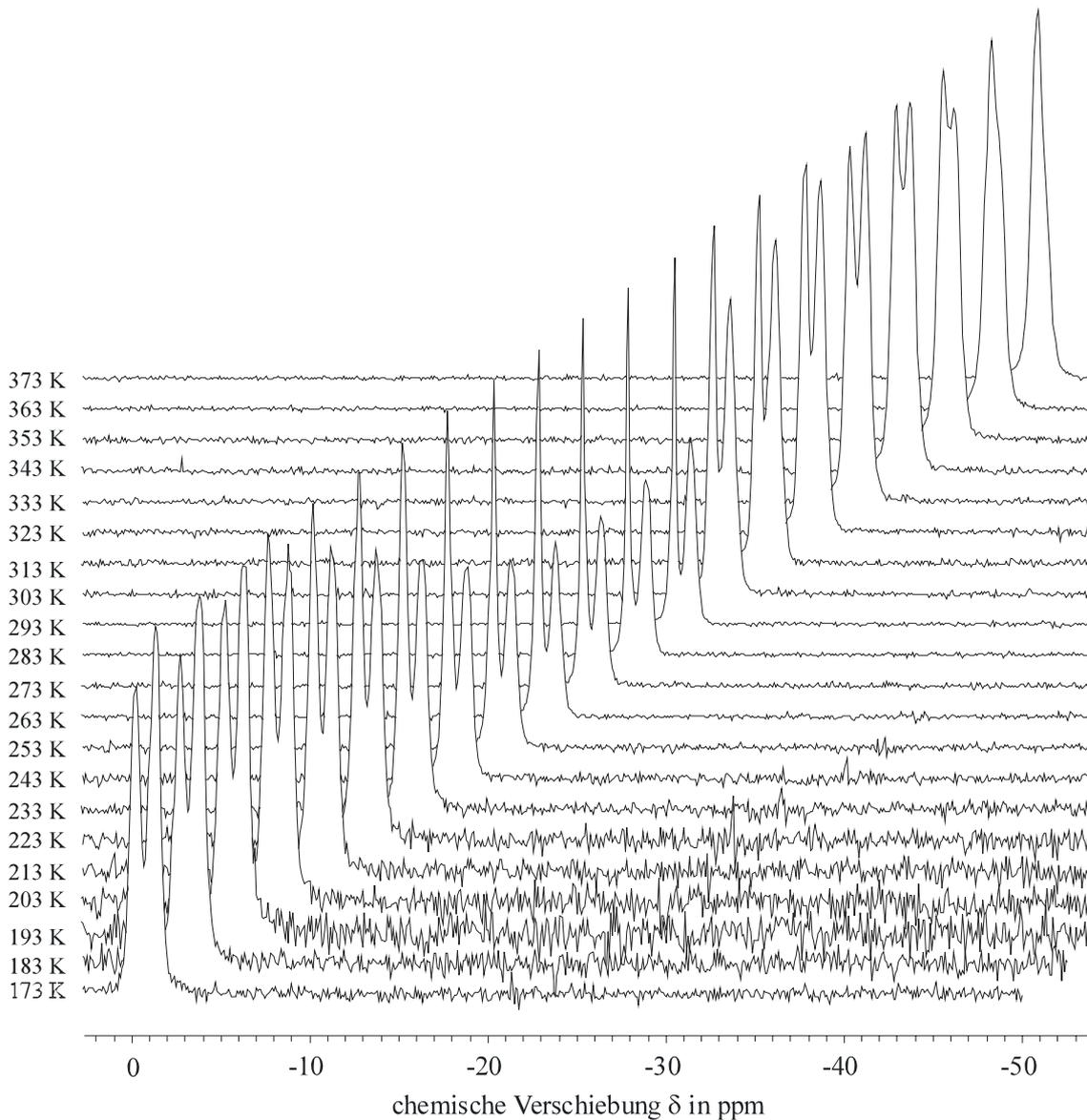


Abbildung 5.4.2.4 Temperaturabhängige ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR-Spektren von ${}^6\text{Li}$ angereichertem $\text{Li}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MgCl}_4$.

Tabelle 5.4.2.2 Daten von temperaturabhängige ^6Li MAS-NMR Messung von ^6Li angereichertem $\text{Li}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{MgCl}_4$.

Temp. [K]	Signale	δ [ppm]	FWHM [Hz]	Abs. Intensität	Besetzung
173	1	0,76	29,0	746,8	0,80
	2	0,34	31,3	944,0	1,00
183	1	0,81	30,9	447,9	0,86
	2	0,28	32,6	490,8	0,94
193	1	0,86	31,1	322,3	0,84
	2	0,23	31,4	365,9	0,96
203	1	0,88	29,0	421,9	0,93
	2	0,18	31,8	396,7	0,87
213	1	0,92	26,9	578,4	1,01
	2	0,14	31,1	455,6	0,79
223	1	0,96	26,3	582,3	1,07
	2	0,10	31,3	401,7	0,73
233	1	0,97	22,8	776,0	1,02
	2	0,07	30,5	591,3	0,78
243	1	0,98	19,9	963,2	1,11
	2	0,04	30,2	595,9	0,69
253	1	1,00	16,2	1166,8	1,10
	2	0,02	29,4	748,7	0,70
263	1	1,01	14,1	1331,3	1,09
	2	0,01	28,8	871,5	0,71
273	1	1,02	12,0	1323,9	1,03
	2	0,02	28,3	981,7	0,77
283	1	1,02	10,5	1468,1	0,97
	2	0,03	27,8	1243,1	0,83

	1	1,03	9,7	1432,2	0,90
293	2	0,06	27,2	1377,7	0,87
	2b	0,14	3,9	53,4	0,03
	1	1,32	17,4	1031,8	0,64
303	2	0,41	32,9	1521,5	0,94
	1b	1,65	14,6	358,1	0,22
	1	1,27	17,0	1128,6	0,66
313	2	0,40	31,3	1517,6	0,89
	1b	1,49	20,1	424,7	0,25
	1	1,27	19,6	1413,9	0,78
323	2	0,41	30,8	1549,2	0,86
	1b	1,51	19,1	288,0	0,16
	1	1,29	27,0	1799,1	0,95
333	2	0,42	30,3	1599,8	0,85
	1	1,21	30,3	2059,9	0,99
343	2	0,43	29,5	1547,3	0,81
	1	1,12	32,2	2368,6	1,14
353	2	0,42	28,8	1363,3	0,66
	1	1,02	33,1	3022,5	1,37
363	2	0,39	26,7	949,9	0,43
	1	0,94	31,5	3633,3	1,57
373	2	0,34	22,9	531,2	0,23

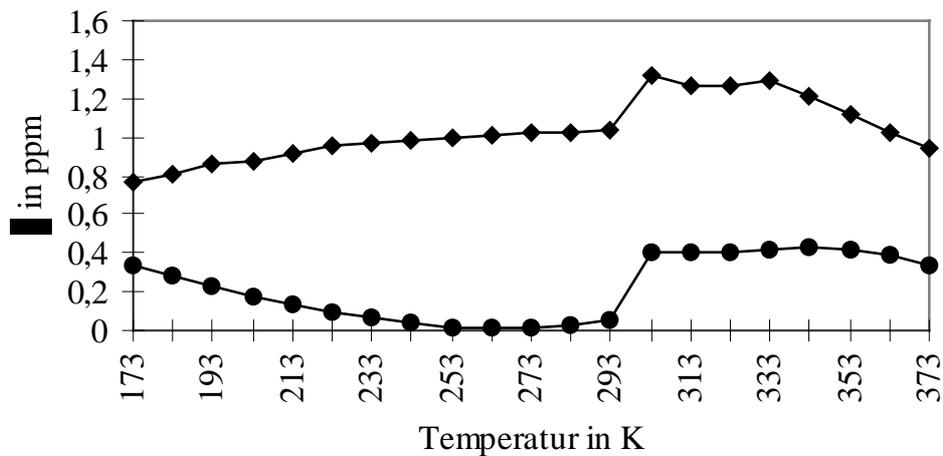


Abbildung 5.4.2.5 Auftragung der chemischen Verschiebung von Signal 1 (◆) und Signal 2(●) von ^6Li angereichertem $\text{Li}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{MgCl}_4$ gegen die Temperatur.

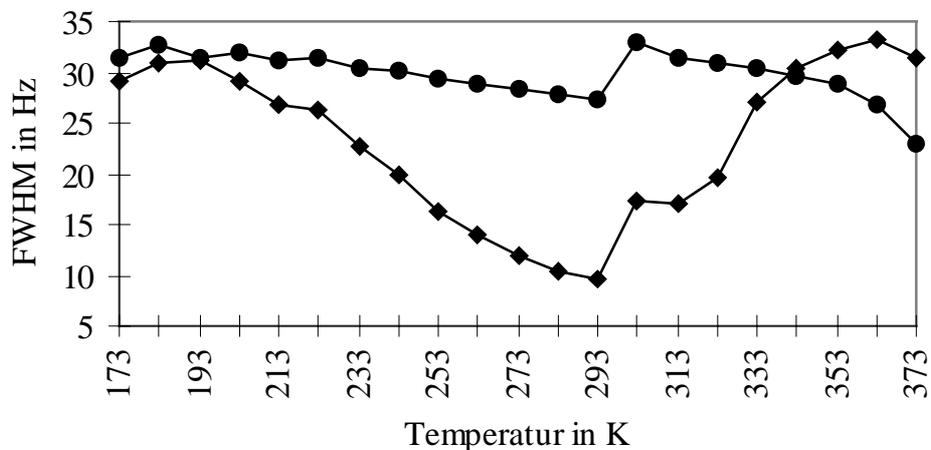


Abbildung 5.4.2.6 Auftragung der Halbwertsbreite FWHM von Signal 1 (◆) und Signal 2(●) von ^6Li angereichertem $\text{Li}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{MgCl}_4$ gegen die Temperatur.

Die temperaturabhängigen ^6Li MAS-NMR-Messungen von ^6Li angereichertem $\text{Li}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{MgCl}_4$ zeigen neben dem Auftreten eines weiteren Signals auch charakteristische Änderungen der chemischen Verschiebungen, Halbwertsbreiten und Intensitäten. Graphisch sind die aufgeführten Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur in den Abbildungen 5.4.2.5 – 5.4.2.7 dargestellt. Auffällig ist,

daß alle drei Auftragungen zwischen 293 – 303K, also mit dem Auftreten des Signals 1b deutliche Diskontinuitäten erkennen lassen. Die Halbwertsbreite beider Signale nimmt bis 293K erwartungsgemäß ab, da mit steigender Temperatur die Ionenleitfähigkeit in der inversen Spinellstruktur zunimmt. Eine steigende Beweglichkeit bewirkt gleichzeitig eine Reduzierung der anisotropen Wechselwirkungen des Quadrupols, was unmittelbar mit einer Verringerung der Halbwertsbreite verbunden ist. Nach der Diskontinuität fällt die Halbwertsbreite von Signal 2 mit steigender Temperatur weiter ab, während bei Signal 1 ein kräftiger Anstieg zu beobachten ist. Erschwerend kommt hinzu, daß ab einer Temperatur von 333K die beiden Signale so stark überlagern, so daß die einzelnen Signale nicht korrekt angepaßt werden können. Dies zeigt sich besonders bei der Abbildung 5.4.2.7, wo die Besetzung der einzelnen Signale gegen die Temperatur aufgetragen ist. Es ist ausgeschlossen, daß die Besetzung der oktaedrisch koordinierten Lithiumionen so stark abfällt. So ist eher anzunehmen, daß bedingt durch die Überlappung die Intensitäten und somit die Form der Signale nicht richtig zugeordnet wurden.

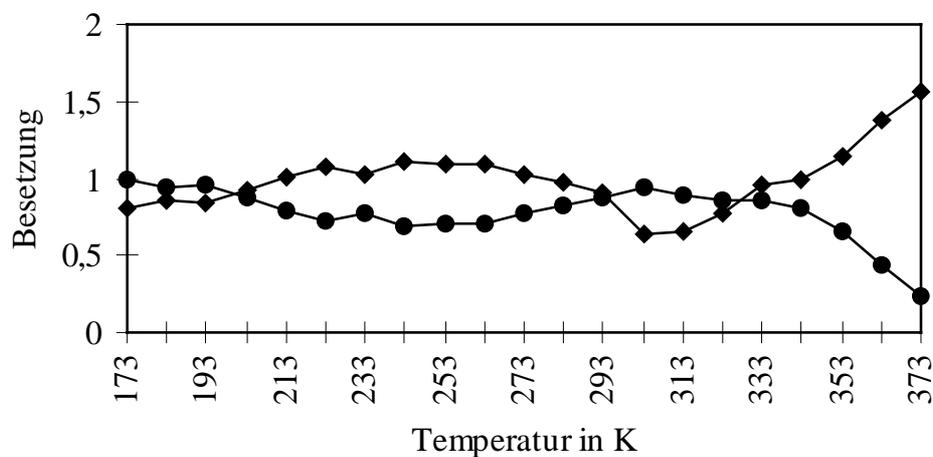


Abbildung 5.4.2.7 Auftragung der Besetzung von Signal 1 (◆) und Signal 2 (●) von ${}^6\text{Li}$ angereichertem $\text{Li}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{MgCl}_4$ gegen die Temperatur.

5.4.3 ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR-Untersuchungen an ${}^6\text{Li}$ angereicherten $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MgCl}_4$

Bereits während meiner Diplomarbeit [45] wurden im Li_2MgCl_4 Lithiumionen durch Natriumionen substituiert und ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Damals konnte jedoch keine eindeutige Zuordnung der Signale zu entsprechenden kristallographischen Lagen in der inversen Spinellstruktur getroffen werden. Deshalb wurden erneute Messungen von ${}^6\text{Li}$ angereicherten Proben an $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MgCl}_4$ durchgeführt.

5.4.3.1 Ergebnisse und Diskussion

Bei den durch Fouriertransformation erhaltenen ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR-Spektren der ${}^6\text{Li}$ angereicherten Verbindungen $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MgCl}_4$ befinden sich die gesamten Intensitäten im Zentralübergang. Die daraus resultierenden Signale sind in Abbildung 5.4.3.1 wiedergegeben. Die aus der Anpassung erhaltenen Parameter können aus der Tabelle 5.4.3.1 entnommen werden. Die beiden Signale sind deutlich voneinander getrennt und erscheinen wie schon bei $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ und $\text{Li}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MgCl}_4$ verglichen mit LiCl bei größeren ppm-Werten. Wie auch schon bei $\text{Li}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MgCl}_4$ beobachtet, ist die chemische Verschiebung mit steigender Natriumkonzentration erwartungsgemäß unverändert. Viel problematischer sind die Intensitäten und damit verbunden die Besetzung der Lithiumionen bei den Signalen. Nach dem bisherigen Wissensstand entspricht Signal 1 den tetraedrisch und Signal 2 den oktaedrisch koordinierten Lithiumionen. Signal 2 weist gegenüber Signal 1 eine viel höhere Intensität auf. Der Unterschied wird mit Zunahme von x noch größer. Dies hätte zur Folge, daß die Natriumionen überraschenderweise die tetraedrischen Gitterplätze favorisieren würde. Allerdings wurde aufgrund der Ionengröße genau das Gegenteil angenommen, da der Ionenradius von den Natriumionen mit $r_{\text{okt}} = 116$ pm [46] wesentlich größer ist als von den Lithiumionen mit $r_{\text{okt}} = 90$ pm [46], so daß die Natriumionen die größeren Oktaederplätze bevorzugen. Um diese Diskrepanz zu klären, wurden an ${}^6\text{Li}$ angereichertem $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{MgCl}_4$ Neutronenpulveruntersuchungen durchgeführt.

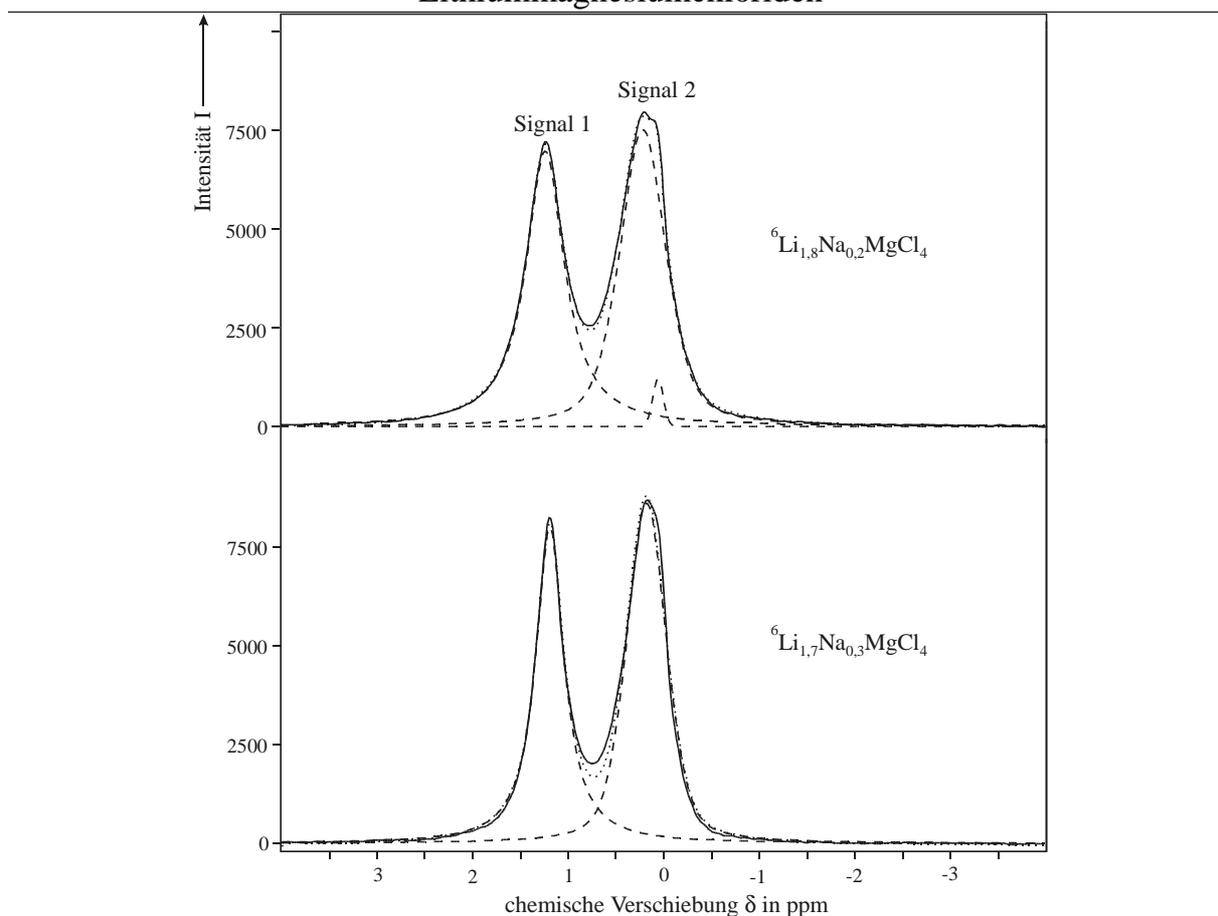


Abbildung 5.4.3.1 ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR-Spektren von ${}^6\text{Li}$ angereicherten $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MgCl}_4$ mit gemischt angepaßten Gauß-Lorentz-Funktionen; — beobachtete Spektren, angepaßte Spektren und ----- angepaßte Signale.

Tabelle 5.4.3.1 ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR-Daten von ${}^6\text{Li}$ angereicherten $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MgCl}_4$, in Klammern sind die Daten von Signal 3 wiedergegeben.

Verbindungen	Signal 1 (8a-Lage, tetraedrisch)			Signal 2 (16d-Lage, oktaedrisch)		
	δ^a	FWHM	Besetzung ^b	δ^a	FWHM	Besetzung ^b
	[ppm]	[Hz]		[ppm]	[Hz]	
$\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{MgCl}_4$	1,2	21,3	0,86	0,2 (0,1)	25,2 (5,9)	0,91 (0,03)
$\text{Li}_{1,7}\text{Na}_{0,3}\text{MgCl}_4$	1,2	15,7	0,77	0,2	21,7	0,93

^a Im Vergleich zu den Signalen von ${}^6\text{Li}$ angereichertem LiCl und ${}^7\text{Li}$ angereichertem LiCl , die auf 0 ppm gesetzt wurden.

^b Bestimmt aus der Fläche des betrachteten Signals unter Verwendung der Gesamtmenge an Lithium in der Verbindung.

5.4.3.2 Neutronenpulveruntersuchung an ${}^6\text{Li}$ angereichertem $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{MgCl}_4$

Das nach Kapitel 4.1.3 angefertigte Neutronenpulverdiffraktogramm in Abbildung 5.4.3.2 zeigt deutlich, daß das Natriumchlorid in der zu untersuchenden Probe tatsächlich eingebaut wurde. Die Profil- und Strukturdaten aus der Verfeinerung mit FULLPROF sind in Tabelle 5.4.3.2 zusammengestellt, die ermittelten Lageparameter in Tabelle 5.4.3.3.

Das Neutronenpulverexperiment ist mit der röntgenographisch ermittelten Einkristallstrukturuntersuchung an der stöchiometrischen Verbindung [47] im Einklang. Die erhaltene Gitterkonstante a ist mit $a = 1044,16(7)$ pm etwas größer als bei Li_2MgCl_4 ($a = 1040,1$ pm). Diese Zunahme wird durch den Einbau der größeren Natriumionen in der inversen Spinellstruktur verursacht. Dabei konnten die Natriumionen sowohl auf der tetraedrisch koordinierten 8a-Lage als auch auf der oktaedrisch koordinierten 16d-Lage verfeinert werden. Die Verfeinerung auf der 8a-Lage ergab sogar bessere Gütefaktoren, verglichen mit denen der 16d-Lage. Jedoch waren bei der Verfeinerung von Natrium auf der 8a-Lage die isotropen Temperaturparameter auf der 16d-Lage mit 0,1342 unverkennbar zu klein. Dies ist ein eindeutiger Hinweis, daß auf der Oktaederposition ein Atom mit einer größeren kohärenten Streulänge sitzt. Somit muß sich Natrium auf der 16d-Lage befinden, da die Streulänge mit $b(\text{Na}) = 3,630$ fm offensichtlich größer ist als für Lithium mit $b(\text{Li}) = -1,900$ fm.

Dieses Resultat mit den Natriumionen auf den Oktaederplätzen ist nicht mit dem Ergebnis aus der ${}^6\text{Li}$ MAS-NMR spektroskopischen Untersuchung von ${}^6\text{Li}$ angereicherten $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MgCl}_4$ in Einklang zu bringen. Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen könnte sein, daß das Signal 2 durch mehr als eine Lithiumposition erzeugt wird, die annähernd die gleichen chemischen Verschiebungen besitzen und somit nicht aufgetrennt werden können. Dies würde bedeuten, daß ein Teil der tetraedrisch koordinierten Lithiumionen auf der 16c-Zwischengitterlage fehlgeordnet ist.

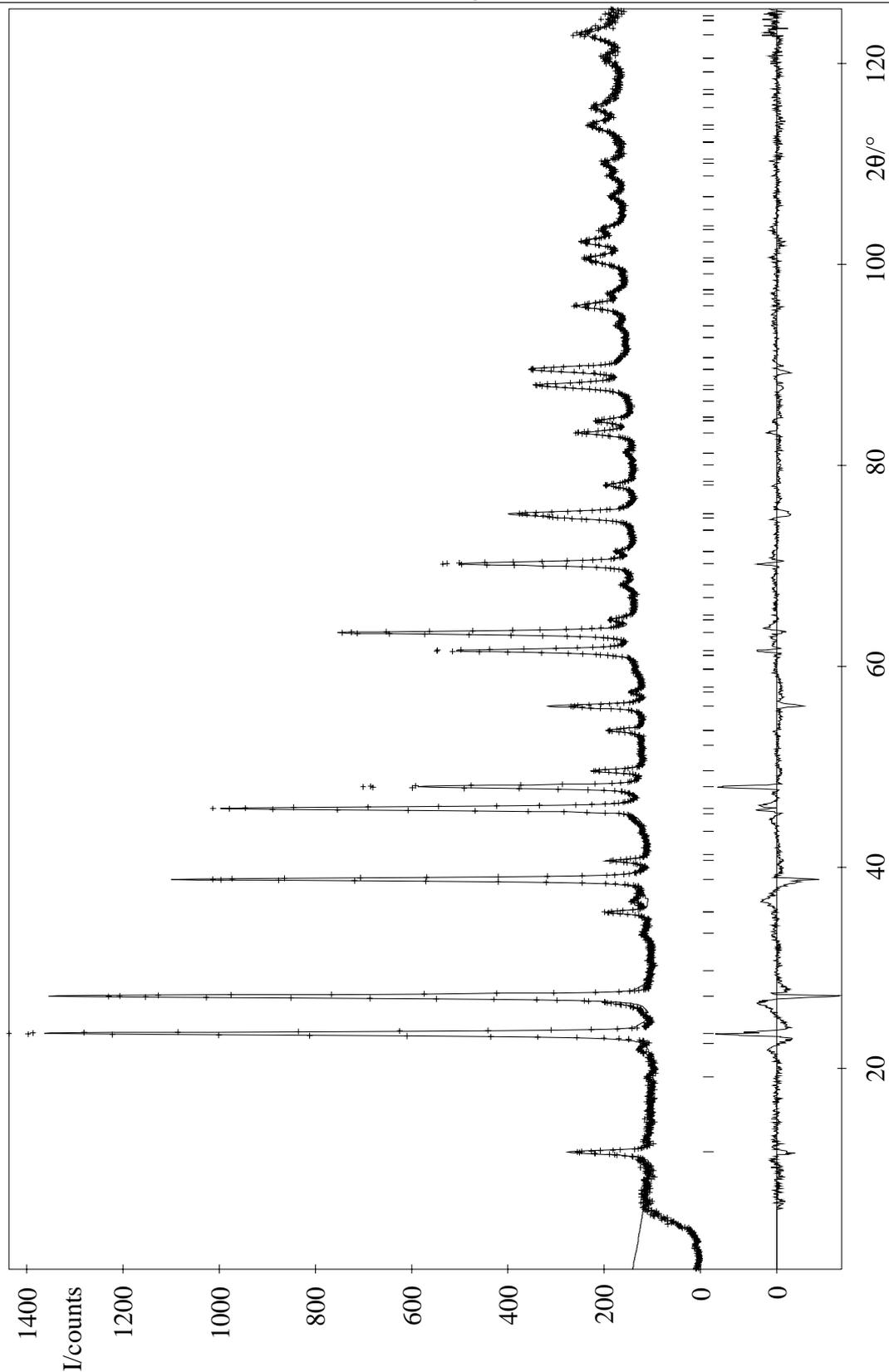


Abbildung 5.4.3.2 Neutronenpulverdiffraktogramm von ${}^6\text{Li}$ angereichertem $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{MgCl}_4$ (···: gemessen, - : berechnet, | : berechnete Reflexlagen, Differenz ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$)).

Tabelle 5.4.3.1 Profil- und Strukturparameter für ${}^6\text{Li}$ angereichertes $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{MgCl}_4$.

Raumgruppe	Fd $\bar{3}m$ (Nr. 227)
Gitterkonstante (pm)	$a = 1044,16(7)$
Formeleinheiten/EZ	8
Meßtemperatur (K)	293
Nullpunktshift 2θ (°)	0,0038(6)
Halbwertsbreitenparameter u, v, w (° ²)	0,75(3), -0,56(3), 0,254(8)
Asymmetrieparameter	-0,12(1), 0,021(2), 0,47(4), -0,001
Anzahl der Reflexe	114
Verfeinerte Profil- und Strukturparameter	21
Gütefaktoren	$R_{\text{wp}} = 13,5\%$ $R_{\text{Bragg}} = 7,95\%$ $R_{\text{exp}} = 5,23\%$

Tabelle 5.4.3.1 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter für ${}^6\text{Li}$ angereichertes $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{MgCl}_4$.

Atom	Lage	Besetzung	x	y	z	$B_{\text{iso}}/10^4 \text{pm}^2$
Li(1)	8a	1,0	0,125	0,125	0,125	1,7(2)
Li(2)	16d	0,4	0,5	0,5	0,5	1,44(7)
Na	16d	0,1	0,5	0,5	0,5	1,44(7)
Mg	16d	0,5	0,5	0,5	0,5	1,44(7)
Cl	32e	1,0	u	u	u	1,44(3)

$u = 0,25675(6)$

5.4.4 1D-EXSY-Experiment an ${}^6\text{Li}$ angereichertem Li_2MgCl_4

Mit dem 1D-EXSY-Experiment soll von dem Tieffeldsignal (Signal 1) von ${}^6\text{Li}$ angereichertem Li_2MgCl_4 die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1,a}$ bestimmt werden. Während meiner Diplomarbeit [45] wurde dies bereits mit dem Inversion-Recovery-Experiment versucht. Dabei handelt es sich um ein nichtselektives Experiment, wodurch beim Auftreten von mehreren Signalen nur gemittelte longitudinale Relaxationszeiten erhältlich sind. Um trotzdem beim Vorhandensein von mehreren Signalen die T_1 -Zeit bestimmen zu können, wurde von Forsén et al [48] ein Doppelresonanzexperiment vorgeschlagen, bei dem die selektive Inversion des einen Signals durch zwei nichtselektive 90°_x -Pulse erreicht wird. Von diesem leitete Morris et al. [49] das 1D-EXSY-Experiment ab, welches ebenfalls in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. T.W. Groß durchgeführt wurde [42]. Für weitere Informationen zur Theorie und Durchführung des Experiments sei auf seine Arbeit verwiesen.

Für die Auswertung der ${}^6\text{Li}$ -1D-EXSY-Messungen von ${}^6\text{Li}$ angereichertem Li_2MgCl_4 sind exemplarisch die Spektren, aufgezeichnet bei 283K, verwendet worden, welche in Abbildung 5.4.4.1 ersichtlich sind. Aus den Spektren ist die Änderung der Intensitäten des invertierten Signals in Abhängigkeit von den Mischzeiten τ_M ersichtlich. Mit steigenden Mischzeiten steigen zunächst die Intensitäten an bis ein Grenzwert erreicht wird (s. Abbildung 5.4.4.2). Der Intensitätsverlauf läßt sich mit der von Malloy et al. entwickelten Gleichung (5.1) [50] beschreiben. Mit dieser Gleichung ist es dann möglich die Spin-Gitter-Relaxationszeiten und die Austauschrate zu bestimmen.

$$M_{z,a}(\tau_M) = M_{z,a}(\infty) \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{1+f}{2\beta} \right) \left[\left(\beta + \frac{1}{T_{1,a}} - \frac{1}{T_{1,b}} \right) e^{-\frac{1}{2}(\alpha+\beta)\tau_M} + \left(\beta + \frac{1}{T_{1,a}} - \frac{1}{T_{1,b}} \right) e^{-\frac{1}{2}(\alpha-\beta)\tau_M} \right] \right\}$$

mit

$$\alpha = 2k + \frac{1}{T_{1,b}} + \frac{1}{T_{1,a}} \quad \beta = \sqrt{\left(\frac{1}{T_{1,b}} - \frac{1}{T_{1,a}} \right)^2 + 4k^2} \quad (5.1)$$

- Dabei ist $M_{z,a}(\infty)$: Gleichgewichtsmagnetisierung des invertierten Signals
 $T_{1,a}$: longitudinale Relaxationszeit des invertierten Signals a
 $T_{1,b}$: longitudinale Relaxationszeit des invertierten Signals b
 k : Geschwindigkeitskonstante für den Prozeß $a \leftrightarrow b$
 f : Parameter, der eine unvollständige Inversion berücksichtigt

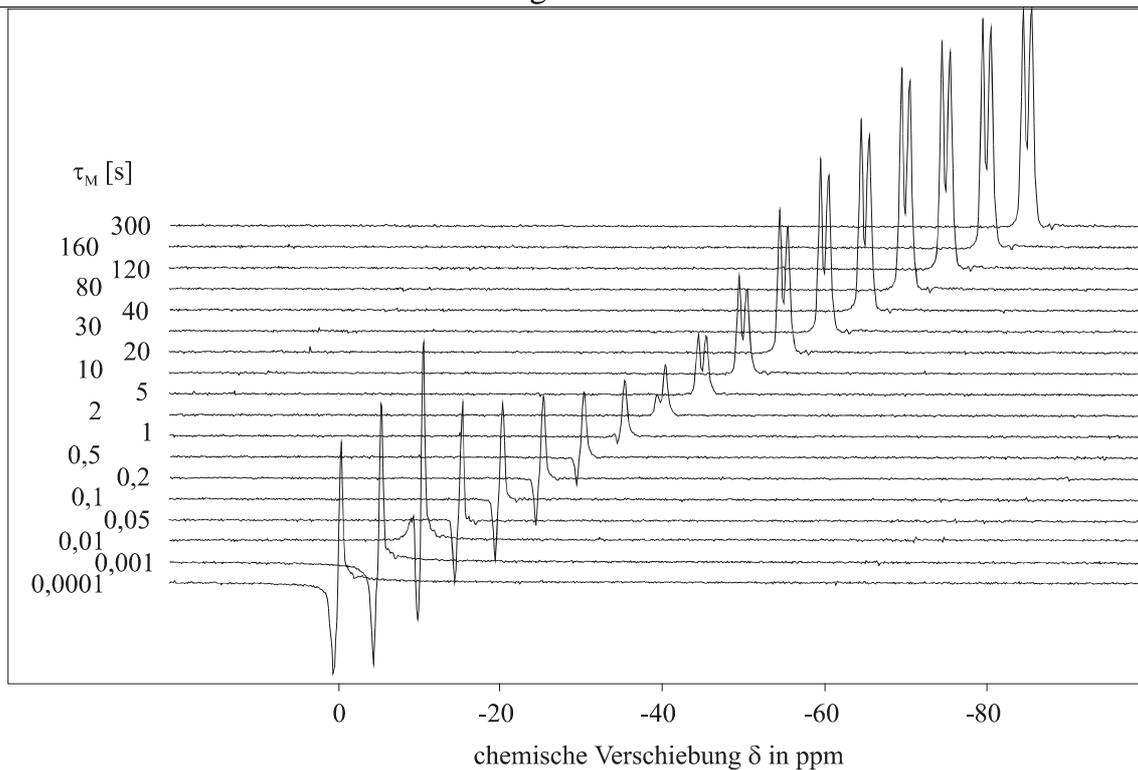


Abbildung 5.4.4.1 ${}^6\text{Li}$ -1D-EXSY-Messungen von ${}^6\text{Li}$ angereichertem Li_2MgCl_4 mit selektiver Inversion des Tieffeldsignals bei verschiedenen Mischzeiten.

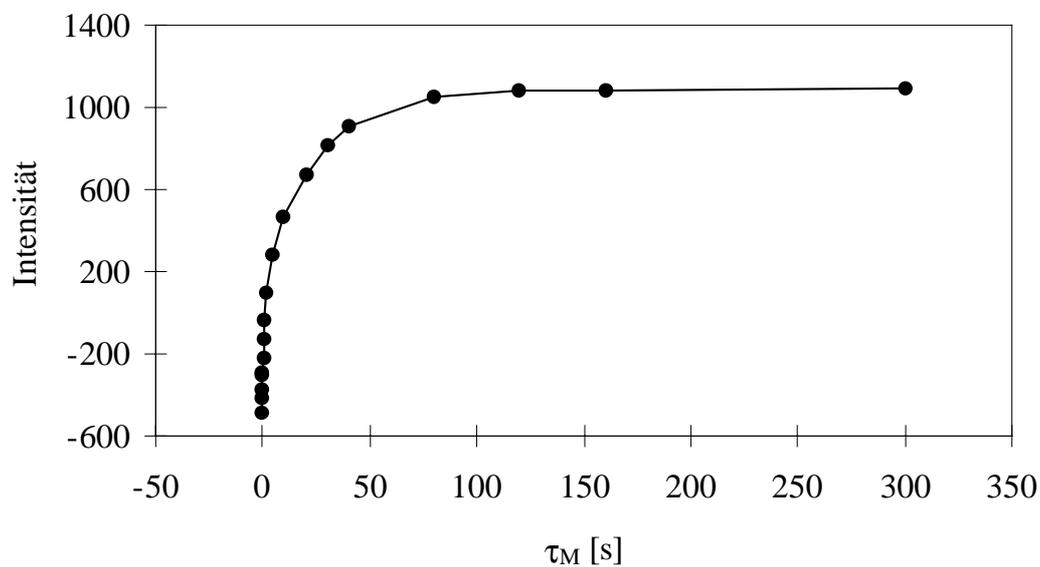


Abbildung 5.4.4.2 Auftragung der Signalintensitäten des invertierten Tieffeldsignals von ${}^6\text{Li}$ angereichertem Li_2MgCl_4 in Abhängigkeit von der Mischzeit des 1D-EXSY-Experimentes, durchgezogene Linie ist mit Gleichung (5.1) angefüttet.

Bei der iterativen Anpassung von Gleichung (5.1) an die beobachteten Signalintensitäten des invertierten Signals mit dem Programmpaket ORIGIN [51] ließen sich nicht alle Parameter gleichzeitig variieren. Erschwerend kam hinzu, daß bei der Anpassung von $T_{1,b}$ und f die Werte nicht sinnvoll waren. So mußte der Parameter f mit $f = 0,9$ festgehalten werden. Für den Parameter $T_{1,b}$ konnte für allen Meßreihen ein unendlich großer Anstieg der Werte beobachtet werden. Daher wurde bei der Anpassung der Wert für $T_{1,b} = 3187,8$ s konstant gehalten. Bestätigung für diesen Wert konnte mit dem Inversion-Recovery-Experiment erhalten werden. Dafür ist eine Verbindung notwendig, bei der die Lithiumionen

Tabelle 5.4.4.1 Werte der iterativ angepaßten Parameter $T_{1,a}$, $M_{z,a}(\infty)$ und k und erhaltene Werte für τ_c nach Gleichung (5.2).

Temperatur [K]	$T_{1,a}$ [s]	$M_{z,a}(\infty)$	k [s ⁻¹]	τ_c [10 ⁻⁸ s]
173	60,7 ± 14,8	921	1,0 ± 0,3	5,89
183	36,7 ± 12,1	841	1,5	1,95
193	35,0 ± 7,9	1061	0,3 ± 0,1	1,86
203	13,3 ± 3,0	835	1,8 ± 0,5	0,60
213	19,7 ± 4,4	1232	3,0 ± 0,8	0,99
223	18,4 ± 5,4	1209	0,5 ± 0,2	0,92
233	11,8 ± 2,1	1210	5,4 ± 1,2	0,49
243	9,4 ± 2,2	1181	0,2 ± 0,1	0,26
253	12,6 ± 5,6	1180	8,1 ± 4,8	0,55
263	12,5 ± 3,9	1205	3,1 ± 1,2	0,54
273	10,8 ± 2,1	1173	2,1 ± 0,5	0,41
283	11,2 ± 3,1	1090	11,7 ± 4,7	0,45
292,4	11,2 ± 2,9	3155	2,9 ± 0,9	0,45
293	11,2 ± 2,9	764	2,7 ± 0,9	0,45
303	11,1 ± 2,8	695	5,6 ± 1,7	0,44
313	11,1 ± 2,8	650	7,7 ± 2,6	0,44
323	9,8 ± 2,6	617	60,7 ± 29,0	0,32
333	10,2 ± 3,1	779	58,4 ± 32,3	0,36
343	9,3 ± 1,7	778	43,4 ± 14,1	0,22

nur die oktaedrisch koordinierten Lagen in der Spinellstruktur besetzen. Dies trifft auf die bereits oben untersuchte Verbindung von Li_2ZnCl_4 zu, welche unterhalb von 488K in der normalen Spinellstruktur kristallisiert [52]. Die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxation $T_{1,b}$ für diese Verbindung bei Raumtemperatur ergab einen Wert von $T_{1,b} = 3344(368)$ s [42]. Der relativ große Fehler dieser Messung ist darauf zurückzuführen, daß das notwendige Relaxationsplateau nicht deutlich zu erkennen ist. Um das Plateau korrekt bestimmen zu können, hätten bei der Messung wesentlich größere Wartezeiten τ in der Inversion-Recovery-Pulsfolge berücksichtigt werden müssen, wodurch die Meßzeit beachtlich ansteigt (Meßzeit > 100 h).

Die mit Gleichung (5.1) iterativ angepaßten Parameter des Signals, entsprechend den Tetraederplätzen, in Abhängigkeit der Temperatur sind in Tabelle 5.4.4.1 aufgeführt. Beim Betrachten der Relaxationszeiten $T_{1,a}$ in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 5.4.4.3) fällt auf, daß diese unterhalb von 230 K deutlich ansteigen. Die Ursache hierfür ist auf die Abnahme der Beweglichkeit der Lithiumionen zurückzuführen. Bei der graphischen Darstellung in Abbildung 5.4.4.3 sind die Temperaturen oberhalb von 343 K nicht mit berücksichtigt, da es aufgrund der starken Signalüberlagerung nicht möglich ist, die $T_{1,a}$ -Zeiten zu bestimmen. Ferner muß, um eine weitere Auswertung zu ermöglichen, die Relaxationszeit $T_{1,a}$ bei 343 K ein Minimum darstellen [53]. Ist dies gegeben, so läßt sich aus den $T_{1,a}$ -Relaxationszeiten, unter Zuhilfenahme des BPP-Modells (Bloembergen, Purcell und Pound) [53, 54], die Aktivierungsenergie für die beobachtete Ionenbewegung ermitteln. Die halbklassische Theorie liefert unter der Annahme einer isotropen Teilchenbewegung über eine Potentialbarriere den Zusammenhang zwischen der Spin-Gitter-Relaxationszeit und der Korrelationszeit der Ionenbewegung τ_c :

$$\frac{1}{T_{1,a}} = C \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_0^2} \right) \quad (5.2)$$

Dabei ist die Konstante C ein Maß für die Stärke der Dipolwechselwirkungen. Am Minimum der Korrelationszeit gilt folgende Abhängigkeit:

$$\omega_0 \cdot \tau_c = 0,62 \quad (5.3)$$

Dabei gilt für die Larmor-Kreisfrequenz $\omega_0 = 2\pi\nu$, wobei ν die Meßfrequenz des ${}^6\text{Li}$ -Kernes darstellt. Mit dem Minimum der Relaxationszeit ist es jetzt möglich die Konstante C zu bestimmen. Der Wert beträgt $C = 2,1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-2}$. Mit der Kenntnis der erhaltenen Größen ω_0 und C und unter Zuhilfenahme der BPP-Gleichung (5.2) ist es jetzt möglich aus den Spin-Gitter-Relaxationszeiten die Korrelationszeiten der Ionenbewegung zu berechnen. Die errechneten Werte sind ebenfalls in Tabelle 5.4.4.1 aufgeführt. Die Korrelationszeit τ_c hängt über einen Arrhenius-Ansatz mit der entsprechenden Aktivierungsenergie für die Bewegung zusammen. Mit der thermisch aktivierten Bewegungsfrequenz ν_c ($\nu_c = 1/\tau_c$) gilt folgende Gleichung:

$$\nu_c = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (5.4)$$

Die entsprechende Arrheniusauftragung von Gleichung (5.4) wird in Abbildung 5.4.4.4 wiedergegeben.

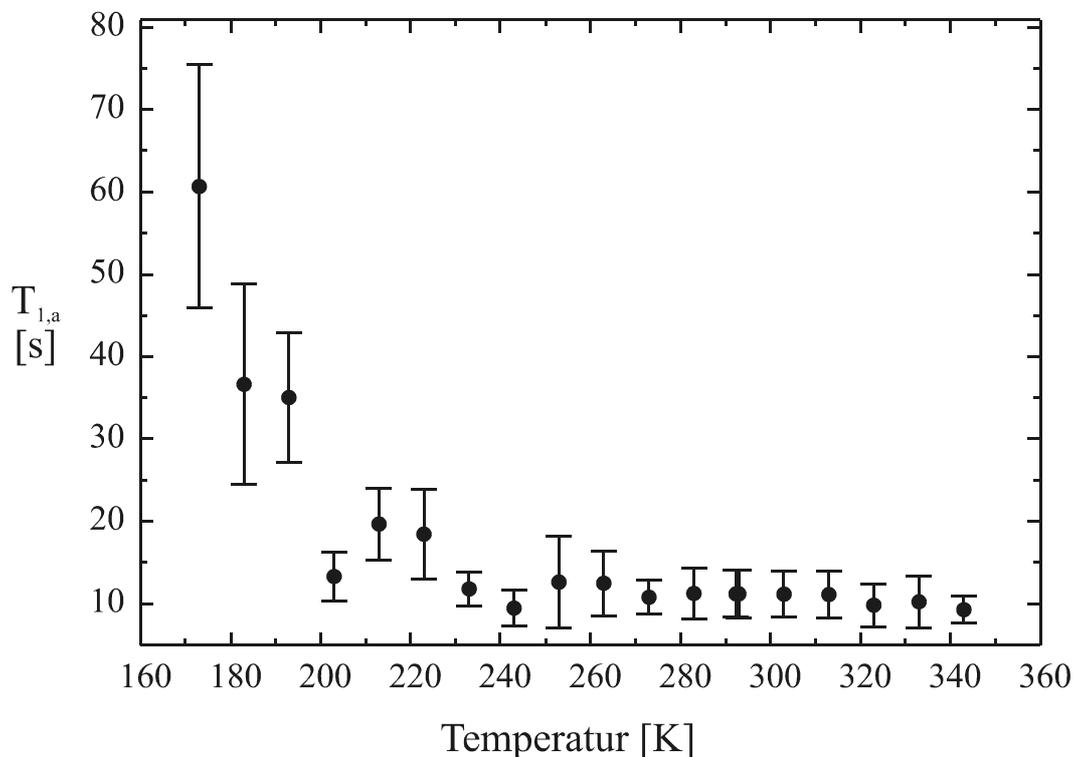


Abbildung 5.4.4.3 Auftragung der Relaxationszeiten $T_{1,a}$ gegen die Temperatur (Fehlerbalken beziehen sich auf die Anpassung; systematische Fehler sind nicht enthalten).

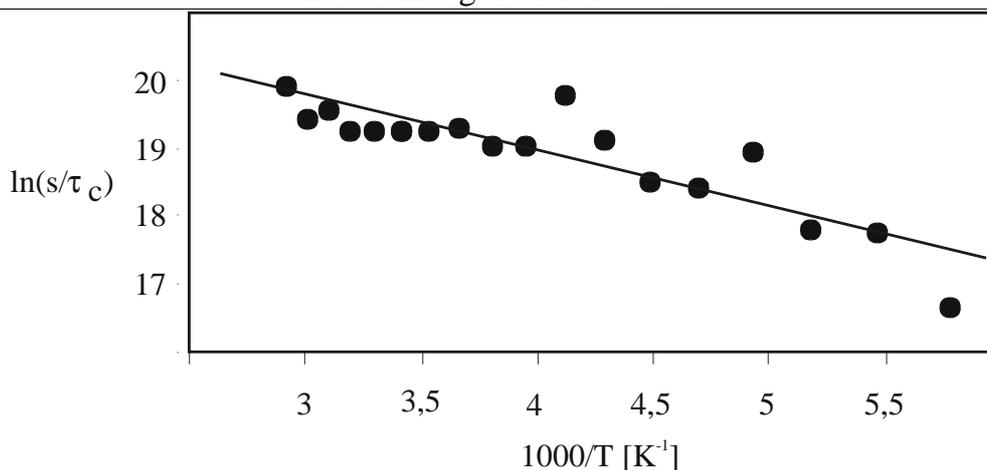


Abbildung 5.4.4 Logarithmische Auftragung der reziproken Korrelationszeiten τ_c als Funktion der reziproken Temperatur T ; — erhaltene Regressionsgerade.

Aus der Steigung der erhaltenen Regressionsgeraden (Korrelationskoeffizient: 0,88) ergibt sich für die Aktivierungsenergie der tetraedrisch koordinierten Lithiumionen in ${}^6\text{Li}$ angereichertem Li_2MgCl_4 ein Wert von 6,6 kJ/mol (0,07 eV).

Der mit Hilfe des ${}^6\text{Li}$ -1D-EXSY-Experiments ermittelte Wert der Aktivierungsenergie für die dynamische Bewegung der tetraedrisch koordinierten Lithiumionen ist mit 6,6 kJ/mol wesentlich geringer als die von Lutz et al. [55] und Kanno et al. [56] aus Leitfähigkeitsmessungen beobachteten Werte (63–75 kJ/mol). Spector et al. [43] konnten aus den gemittelt gemessenen ${}^7\text{Li}$ - T_1 -Relaxationszeiten für Li_2MgCl_4 eine Aktivierungsenergie von 71,4 kJ/mol bestimmen. Dabei ist zu bemerken, daß die zuletzt genannten Werte die Aktivierungsenergie für die gesamte Ionenleitung widerspiegeln, unabhängig davon, ob die Leitfähigkeit von den Tetraeder- oder Oktaederplätzen ausgeht. Der beobachtete Wert aus dem ${}^6\text{Li}$ -1D-EXSY-Experiment steht im Widerspruch zu dem Wert von 23 kJ/mol, ermittelt aus quasielastischen Neutronenbeugungsexperimenten [57]. Die letztgenannte Aktivierungsenergie beschreibt die Bewegung eines Lithiumions von der tetraedrisch koordinierten 8a-Lage auf die unbesetzte oktaedrisch koordinierte 16c-Zwischengitterlage und wieder zurück auf die 8a-Lage. Dies bedeutet, daß die hier ermittelte Aktivierungsenergie von 6,6 kJ/mol auf die lokale Bewegung der Lithiumionen innerhalb des Tetraederplatzes zurückzuführen ist.

6. Strukturuntersuchungen an quaternären LiMInCl_6 ($M = \text{Cd}, \text{Mn}$)

6.1 Einleitung

Auf dem Gebiet der quaternären Metallfluoride vom Typ $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ sind in der Vergangenheit zahlreiche Verbindungen synthetisiert und charakterisiert worden [58-63]. Bei der Charakterisierung zeigte sich, daß die Verbindungen in drei Strukturtypen auftreten: die Trirutilstruktur, Na_2SiF_6 -Struktur und die LiCaAlF_6 -Struktur, welche eine Überstrukturvariante des Li_2ZrF_6 -Typs darstellt. Alle drei Strukturtypen bilden eine hexagonal dichte Kugelpackung aus Fluoridionen, in denen die Kationen auf den Oktaederplätzen eingebaut werden. Die Strukturunterschiede werden durch die unterschiedliche Verknüpfung der Kationenoktaeder herbeigeführt, welche über gemeinsame Kanten oder Ecken miteinander verknüpft sind. Bei der Reihe der entsprechenden quaternären Metallchloride sind bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden. So konnte bis zum heutigen Tage nur $\text{Cs}_2\text{LiInCl}_6$ dargestellt und röntgenographisch untersucht werden [64]. Bei der Untersuchung des Phasensystems $\text{LiCl}-\text{MnCl}_2-\text{InCl}_3$, welches in Abbildung 6.1 dargestellt ist, konnten von Wickel [7, 8] neben den kubischen Reflexmustern der stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen ternären Spinelle sowie dem Reflexmuster von Li_3InCl_6 noch zusätzliche Reflexe beobachtet werden. Weitere Untersuchungen zeigten, daß es sich bei dem neuen Reflexmuster um die Verbindung LiMnInCl_6 handelt. Allerdings war es nicht möglich, aus diesen das Kristallsystem und somit die Gitterkonstanten zu bestimmen. Röntgenheizaufnahmen zeigten eine Phasenumwandlung bei etwa 350°C . Die Indizierung der Hochtemperaturphase ergab ein hexagonales Kristallsystem, in dem die Verbindung wahrscheinlich im CdCl_2 -Typ vorliegt. Dies hätte zur Folge, daß die Kationen und demzufolge die Lithiumionen oktaedrisch von Chlor umgeben sind. Impedanzspektroskopische Untersuchungen bestätigen diesen Befund, da die spezifische Leitfähigkeit mit $\sigma = 5,8 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 350°C vergleichsweise gering ist. Um eine strukturelle Beschreibung dieser Verbindung erzielen zu können, ist es unbedingt erforderlich, Einkristalle zu züchten und diese röntgenographisch zu untersuchen.

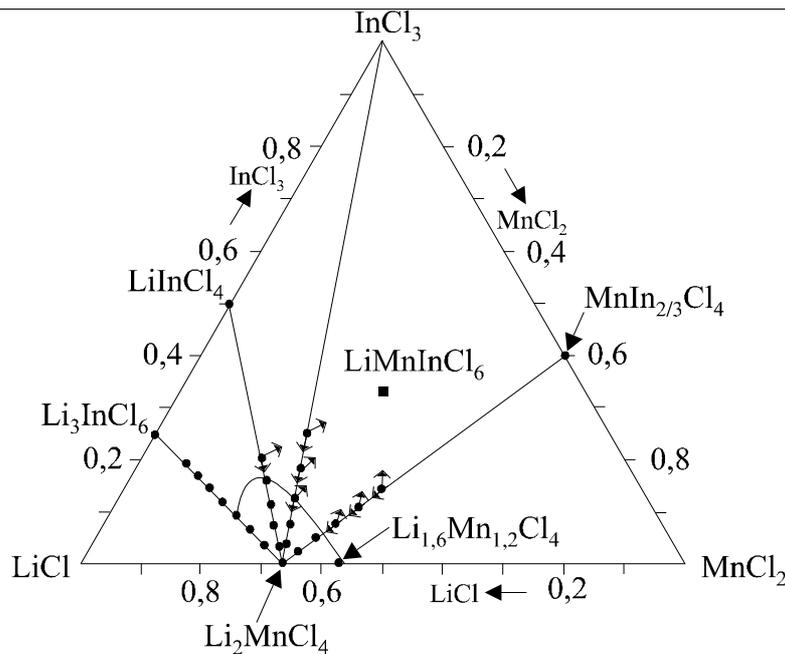


Abbildung 6.1 Phasendiagramm von $\text{LiCl-MnCl}_2\text{-InCl}_3$; — Homogenitätsbereich der Spinellmischkristallen (Einphasengebiet); Pfeile deuten die Richtung der Entmischung an; auf den Schnitt $\text{Li}_2\text{MnCl}_4 - \text{Li}_3\text{InCl}_6$ erfolgt die Entmischung in Richtung der Randphasen.

6.2 Präparatives

Zur Darstellung der quaternären Verbindungen LiMInCl_6 ($M = \text{Cd}, \text{Mn}$) wurden die binären Chloride in stöchiometrischem Verhältnis eingewogen und in evakuierten Quarzglasampullen aufgeschmolzen. Die Cadmiumverbindung wurde mit 10°C pro Tag bis auf 450°C abgekühlt, dort für 11 Monate getempert und anschließend im Eiswasser abgeschreckt. Die Manganverbindung wurde nach dem Aufschmelzen erneut homogenisiert und 8 Wochen bei 300°C getempert. Das so erhaltene Pulver wurde in dem im Kapitel 3.3 beschriebenen Ofen erhitzt. Die auf diesem Wege erhaltenen Einkristalle wurden erneut für 8 Wochen bei 300°C getempert. Sowohl im Fall der Hochtemperaturphase der Cadmiumverbindung als auch bei der Raumtemperaturphase der Manganverbindung konnte nicht die entsprechende 1:1:1-Verbindung beobachtet werden, sondern in beiden Fällen sind quaternäre nichtstöchiometrische Verbindungen entstanden.

6.3 Einkristallstrukturuntersuchungen an $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$

6.3.1 Experimentelles

Die quaternäre Cadmiumverbindung kristallisiert in hauchdünnen Plättchen mit einer Dicke, die nur grob abgeschätzt werden kann. Zur Bestimmung der Struktur wurde ein Einkristall mit der Größe $0,23 \times 0,07 \times \sim 0,01 \text{ mm}^3$ herausgesucht. Dieser Kristall wurde auf dem STOE IPDS Einkristalldiffraktometer mit Graphit-monochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) bei 20°C vermessen. Dabei wurde der Kristall im φ -Bereich von $-1,0$ bis $360,5^\circ$ mit einem φ -Inkrement von $1,5^\circ$ gedreht. Die Belichtungsdauer für jedes einzelne Bild betrug 10 Minuten. Die 241 Bilder wurden von dem „Image Plate Detector“, der sich in einem Abstand von 50 mm befand, aufgenommen. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte mit dem Programm X-Red [19] korrigiert. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome mit dem Programmpaket SHELXL97 [21] ermittelt bzw. verfeinert.

Da Cadmium und Indium röntgenographisch ein ähnliches Streuverhalten besitzen ist es schwierig diese beiden Elemente bei der Strukturverfeinerung nebeneinander zu bestimmen. Um wirklich sicher zu gehen, daß beide Elemente nebeneinander eingebaut wurden, wurde der gleiche Einkristall von der strukturellen Untersuchung mit einer Elektronenstrahlmikrosonde qualitativ untersucht. Hierfür wurde der Einkristall mit einem Elektronenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV beschossen und die emittierten Sekundärelektronen zur Bilddarstellung verwendet. Für die qualitative Analyse wurden EDX - und WDX-Detektoren verwendet.

Zur Bestimmung der genauen Zusammensetzung wurde ein Plättchen von 47,2 mg der Verbindung in 100 ml bidestilliertem Wasser gelöst und mit Hilfe eines ICP-OES der Firma Leeman Labs die Elemente Lithium, Cadmium und Indium quantitativ bestimmt. Als Kühl- und Plasmagas wurde Argon verwendet, wobei die Plasmaleistung 1,0 kW betrug. Die Lösung wurde mit einer Fließrate von 1,3 ml/Min mit einem Gitternetzzerstäuber in das Plasmagas gesprüht. Zur quantitativen Analyse wurden folgende Elementemissionslinien verwendet:

◀ Lithium: $\lambda = 610,362 \text{ nm}$

◀ Cadmium: $\lambda = 226,502 \text{ nm}$

◀ Indium: $\lambda = 325,609 \text{ nm}$

6.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen geben unter anderem die Morphologie des zu vermessenden Kristalls wieder, die in Abbildung 6.3.1 zu sehen ist. Es läßt sich sehr gut erkennen, daß es sich bei dem Kristall um ein hauchdünnes Plättchen handelt, wobei es sich als schwierig erweist, die genaue Dicke zu bestimmen. Anhand der Aufnahme kann eine Dicke von 0,01 mm abgeschätzt werden. Bei genauerer Betrachtung der Kristalldicke (Abbildung

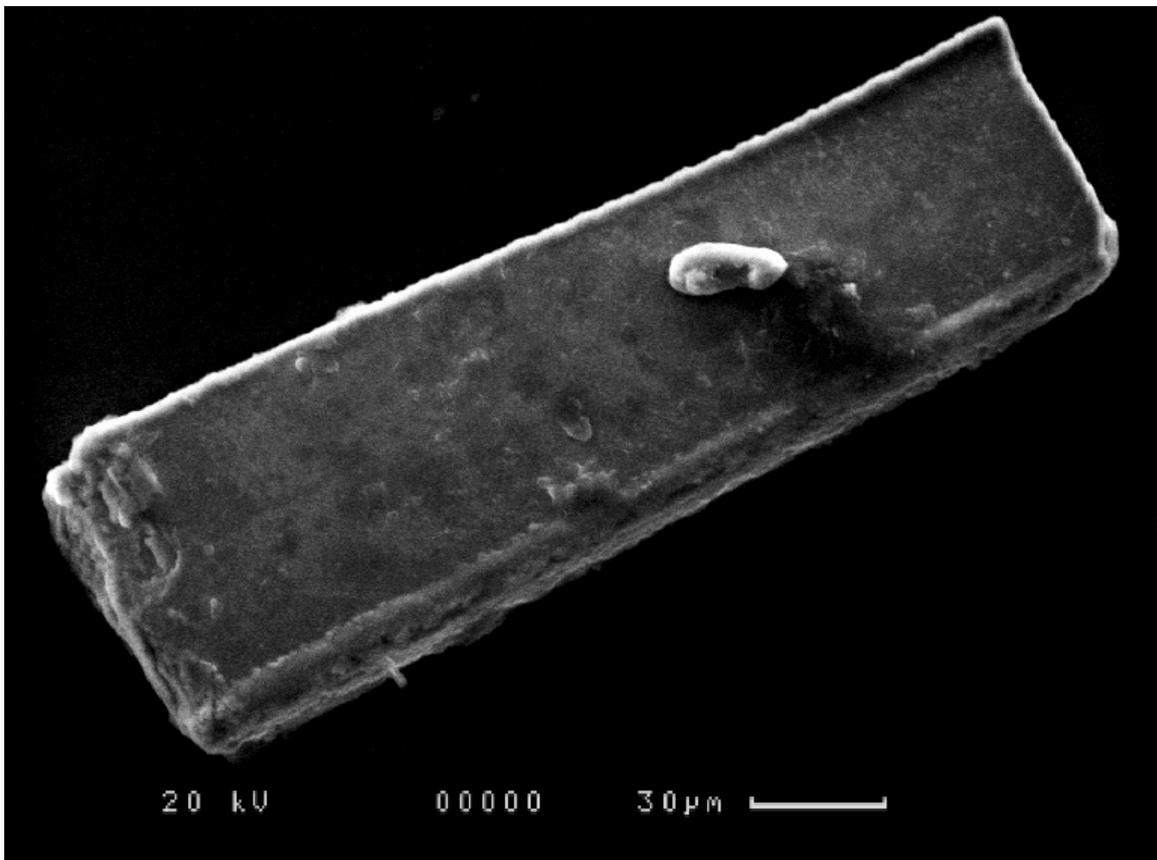


Abbildung 6.3.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme vom $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$ -Einkristall.

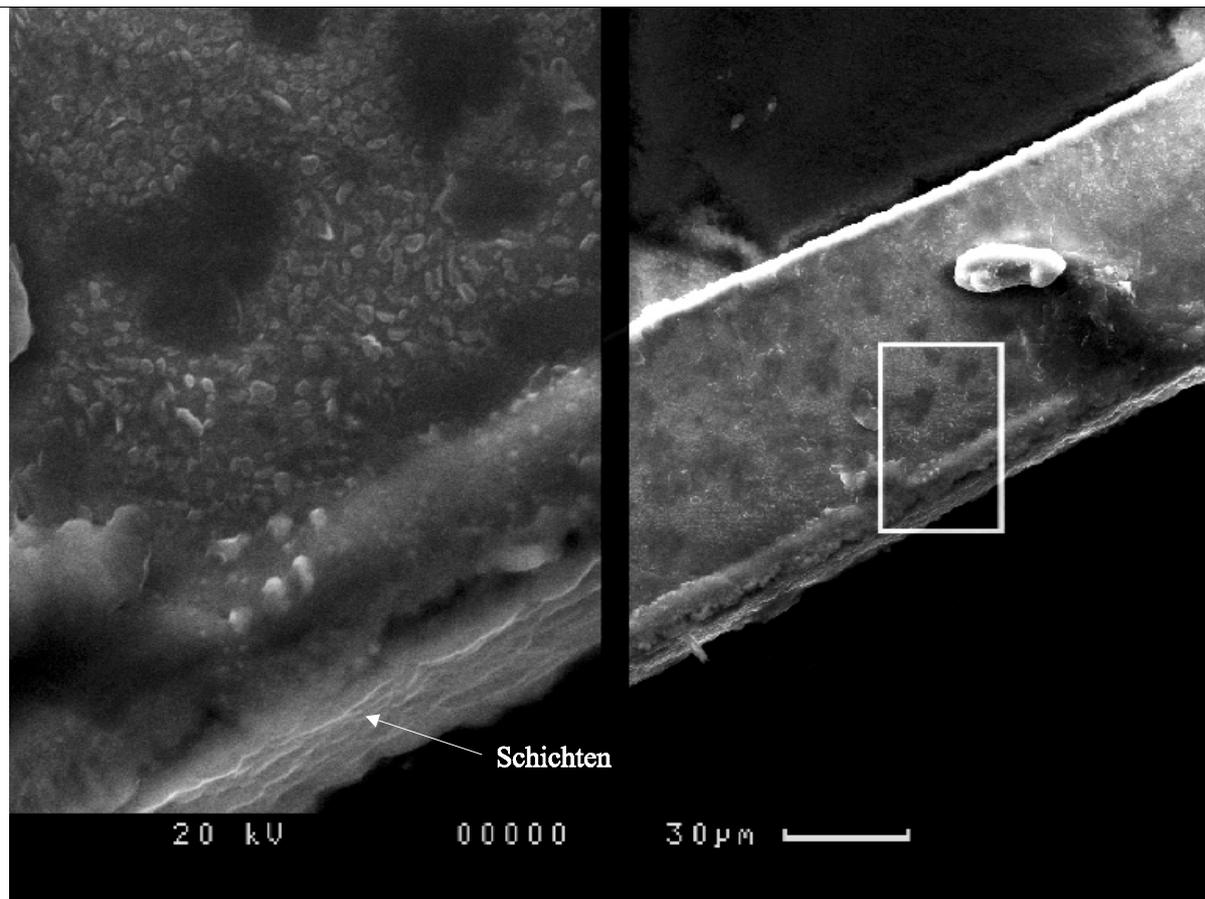


Abbildung 6.3.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$ -Einkristalls mit dem Blick auf den schichtförmigen Aufbau.

6.3.2) läßt sich der schichtartige Aufbau des Kristalls gut erkennen. In Abbildung 6.3.2) ist das EDX- und WDX-Spektrum der Titelverbindung wiedergegeben. Das EDX-Spektrum zeigt eindeutig, daß neben Chlor, Cadmium und Indium kein anderes Element eingebaut wurde und somit keine Verunreinigungen vorhanden sind. Wie weiterhin zu sehen ist, zeigen sich im Bereich von 2,5-3,5 keV starke Überlappungen der charakteristischen Linien der einzelnen Elemente. Mit der deutlich besseren Auflösung des WDX-Systems wurden die Linien getrennt aufgezeichnet.

Es war leider nur eine qualitative Analyse möglich, da die Probe luftempfindlich war und mit Hilfe eines speziell angefertigten Container eingeschleust werden mußte. Für quantitative Messungen mit dem WDX-Detektor muß die zu untersuchende Probe mit geeigneten Eichsubstanzen verglichen werden.

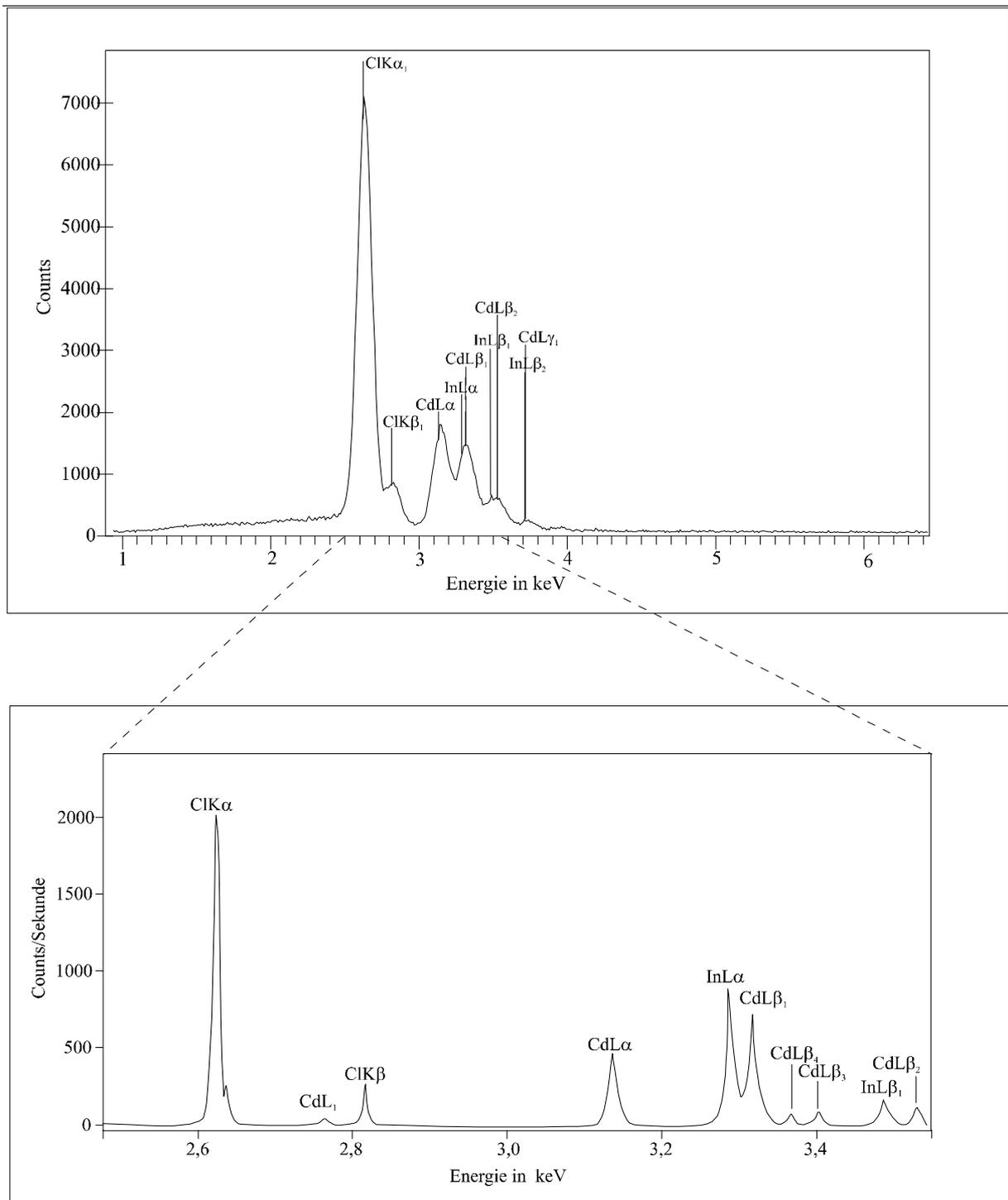


Abbildung 6.3.3 a) oben: EDX-Spektrum vom $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$ -Einkristall
b) unten: WDX-Spektrum der gleichen Probe.

Weiterhin ist es dringend erforderlich, daß der Einkristall vorher mit Gold besputtert wird, damit genügend Intensität auf dem Detektor ankommt. Die Anlage zum Besputtern und die Mikrosonde sind nicht für luftempfindliche Proben ausgerichtet, wodurch eine quantitative Analyse des Einkristalls nicht möglich war. Anhand der vorliegenden Spektren kann dennoch die Aussage gemacht werden, daß größere Mengen Indium im untersuchten Einkristall eingebaut wurden. Die ICP-Messungen bestätigen diesen Befund. Nach der Auswertung der analytischen Meßdaten hat sich für die zu untersuchende Probe die Zusammensetzung $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$ ergeben unter der Annahme, daß die Zahl der Anionen in der Summenformel sechs beträgt. Da Lithium neben den schweren Elementen Cadmium und Indium röntgenographisch fast unsichtbar ist und Cadmium und Indium aufgrund ihrer Streulängen röntgenographisch nicht zu unterscheiden sind, wurde das Ergebnis aus den ICP-Messungen in der Strukturverfeinerung mitverwendet.

Die auf dem Diffraktometer gemessenen Reflexe von $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$ konnten mit den Gitterkonstanten eines hexagonalen Kristallsystems indiziert werden. Die gefundenen Auslöschungsbedingungen weisen auf die Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) hin. In der hexagonalen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 379,2(1)$ pm und $c = 1767,2(4)$ pm befindet sich eine Formeleinheit. Die Kristallstruktur wurde auf der Basis von 108 symmetrieunabhängigen Reflexen ($I > 2\sigma_I$) bis zu einem $R_1 = 6,50$ bzw. $wR_2 = 13,39\%$ verfeinert. Weitere meßtechnische und kristallographische Daten können aus Tabelle 6.3.1 entnommen werden. Die erhaltenen Atomparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6.3.2 und 6.3.3, die wichtigsten Atomabstände und Winkel in Tabelle 6.3.4. wiedergegeben. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur wird in der Abbildung 6.3.4 dargestellt. Die oktaedrische Koordination der Kationen wird in Abbildung 6.3.5 gezeigt.

Die Verfeinerung zeigt deutlich, daß es sich bei der Titelverbindung um eine nichtstöchiometrische Verbindung handelt. Wie schon vermutet wurde, kristallisiert $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$ im CdCl_2 -Typ, d.h. die Struktur selbst besteht aus einer hexagonal dichtesten Kugelpackung der Chloridionen, in deren Oktaederlücken sich die Cadmiumatome befinden. Zur allgemeinen Beschreibung solch einer Struktur sind nur zwei Gitterkonstanten und der z-Parameter vom Anion notwendig. In der Titelverbindung teilen sich die Lithium-, Cadmium- und Indiumatome die Cadmiumposition. Somit kann CdCl_2 als Cd_3Cl_6

betrachtet werden, indem zwei Cadmiumionen durch Lithium- oder Indiumionen substituiert sind. Bei der Verfeinerung zeigte die Differenzfourieranalyse, daß auf der 3b-Lage (Oktaederposition in der Van der Waals-Lücke) noch signifikant Restelektronendichte vorhanden ist.

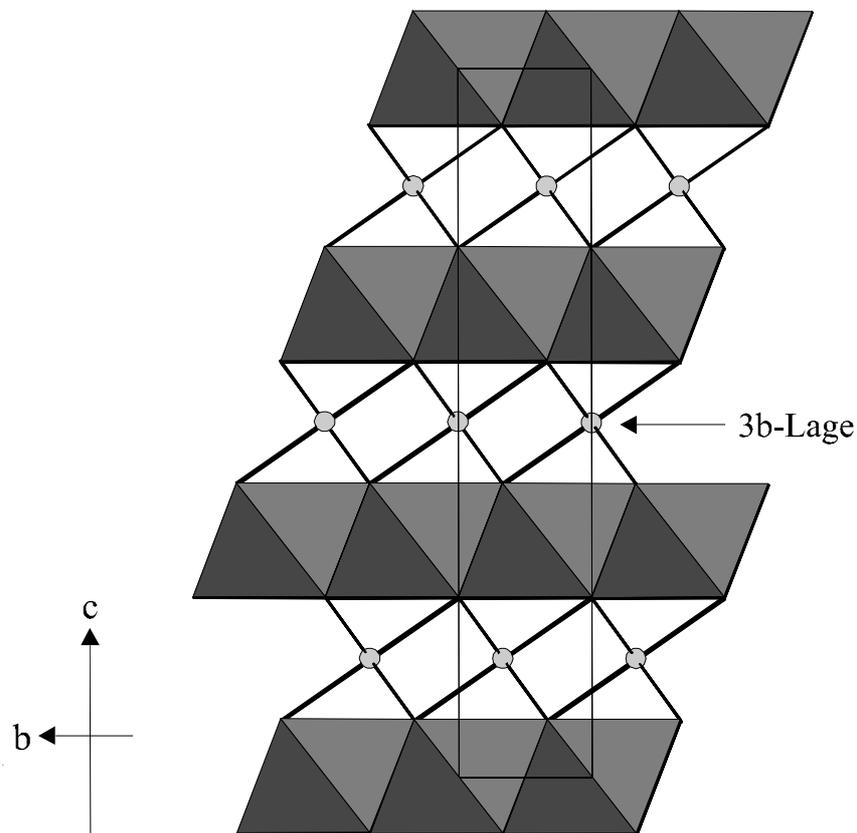


Abbildung 6.3.4 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$; nur die grauen Oktaeder entsprechen dem CdCl_2 -Typ mit einer gemeinsamen Besetzung von Li, Cd(1) und In der oktaedrischen 3a-Lage. Die hellgrauen Kugeln zeigen die Cd(2)-Position, die statistisch zu 13% besetzt ist.

Dies läßt den Schluß zu, daß auf dieser Position ebenfalls noch Kationen eingebaut wurden. Aufgrund der Abstände von $267,0(2)$ pm zu den umgebenden Anionen kann diese Position nur durch Cadmium besetzt werden. Die Verfeinerung ergab weiterhin, daß diese Oktaederlage zwischen den Schichten statistisch mit 13% Cadmium belegt ist. Vergleicht man diesen Cd-Cl-Abstand mit dem entsprechenden Abstand in CdCl_2 [65], der $263,7(1)$ pm beträgt, so ist der vorhandene Platz für die Cadmiumionen auf der 3b-Lage zu groß. Dies hat unmittelbar zur Folge, daß die Cadmiumionen nur schwache Bindungen mit den

umgebenden Chloridionen eingehen. Daraus resultiert eine größere Beweglichkeit der Cadmiumionen auf der 3b-Position, was sich direkt in einer Vergrößerung der anisotropen Temperaturparameter auswirkt (siehe Abb. 6.3.5).

Tabelle 6.3.1 Meßtechnische und kristallographische Daten der Strukturverfeinerung von Li_{1,25}Cd_{1,67}In_{0,48}Cl₆.

Raumgruppe	R $\bar{3}m$ (Nr. 166)
Formeleinheiten pro EZ	1
Gitterkonstanten (pm)	a = 379,2(1) c = 1767,2(4)
Zellvolumen (pm ³)	220,1(1)·10 ⁶
Molmasse (g/mol)	464,2
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	3,372
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	6,762
F(000)	258
Kristallabmessungen (mm ³)	0,23×007,×~0,01
Meßtemperatur T(K)	293(2)
Diffraktometer	STOE IPDS
Image Plate Abstand (mm)	50
φ-Bereich (°), Δφ (°)	-1,0 - 360,5, 1,5
Meßbereich 2Θ	6,92 - 60,74
Meßbereich h k l	-5 ≤ h ≤ 5, -5 ≤ k ≤ 5, -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	1563
Unabhängige Reflexe (I>2 σ _I)	108
Verfeinerte Parameter	9
R ₁ , wR ₂ ^{a)} (%) (I>2 σ _I)	6,23, 13,07
R ₁ , wR ₂ ^{a)} (%) (alle Daten)	6,50, 13,39
„Goodness-of-fit“ (F ²)	1,326
Extinktionskoeffizient	0,33(7)
Max. Restelektronendichten (e/10 ⁶ pm ³)	+1,472, -1,326

^{a)} w = [σ²(F₀²) + (0,0889P)²] mit P = (F₀² + 2F_c²)/3

Tabelle 6.3.2 Lageparameter, äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^4$) und Besetzungsfaktor Occ. von $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$; U_{eq} ist definiert:

$$U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^*$$

Atom	Lage	x	y	z	Occ.	U(eq)
Cd(1)	3a	0	0	0	0,427	0,047(1)
In	3a	0	0	0	0,156	0,037(1)
Li	3a	0	0	0	0,417	0,037(1)
Cd(2)	3b	0	0	0,5	0,130	0,037(1)
Cl	6c	0	0	0,2531(2)	1,0	0,099(6)

Tabelle 6.3.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^2$) von $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$.

Die U_{ij} sind definiert nach $T = \exp [-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cd(1)	2,8(1)	2,8(1)	5,6(1)	0	0	1,4(1)
In	2,8(1)	2,8(1)	5,6(1)	0	0	1,4(1)
Li	2,8(1)	2,8(1)	5,6(1)	0	0	1,4(1)
Cd(2)	8,8(8)	8,8(8)	12(1)	0	0	4,4(4)
Cl	4,2(1)	4,2(1)	5,7(2)	0	0	2,1(1)

Geht man nochmals zurück zur 3a-Lage, so wird diese gleichzeitig durch drei verschiedene Kationen besetzt. Somit setzt sich der beobachtete Kationen-Chlorid-Abstand von 260,8(2) pm aus den Li-Cl-, Cd-Cl- und In-Cl-Abständen zusammen und stellt daher einen gemittelten Abstand dar. Berechnet man diesen unter Berücksichtigung der relativen Besetzungszahlen und unter Verwendung der entsprechenden Abstände der binären Chloride (Li-Cl: 257,2(3) pm [66], Cd-Cl: 263,7(1) pm [65] und In-Cl: 252,6(3) pm [67]), so erhält man einen Kationen-Chlorid-Abstand von 259,8 pm der ziemlich gut mit dem beobachteten Wert übereinstimmt.

Tabelle 6.3.4 Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von Li_{1,25}Cd_{1,67}In_{0,48}Cl₆; M = Li, Cd(1), In.

6 × M - Cl	260,8(2)	6 × Cl(1) - M - Cl(1)	93,26(7)
		6 × Cl(1) - M - Cl(1)	86,74(7)
		3 × Cl(1) - M - Cl(1)	180,0
6 × Cd(2) - Cl	267,0(2)	6 × Cl(1) - Cd(2) - Cl(1)	90,50(7)
		6 × Cl(1) - Cd(2) - Cl(1)	89,50(7)
		3 × Cl(1) - Cd(2) - Cl(1)	180,0
Cl - Cl	6 × 378,1(1)		
	3 × 360,5(3) ^a		
	3 × 371,5(3) ^b		

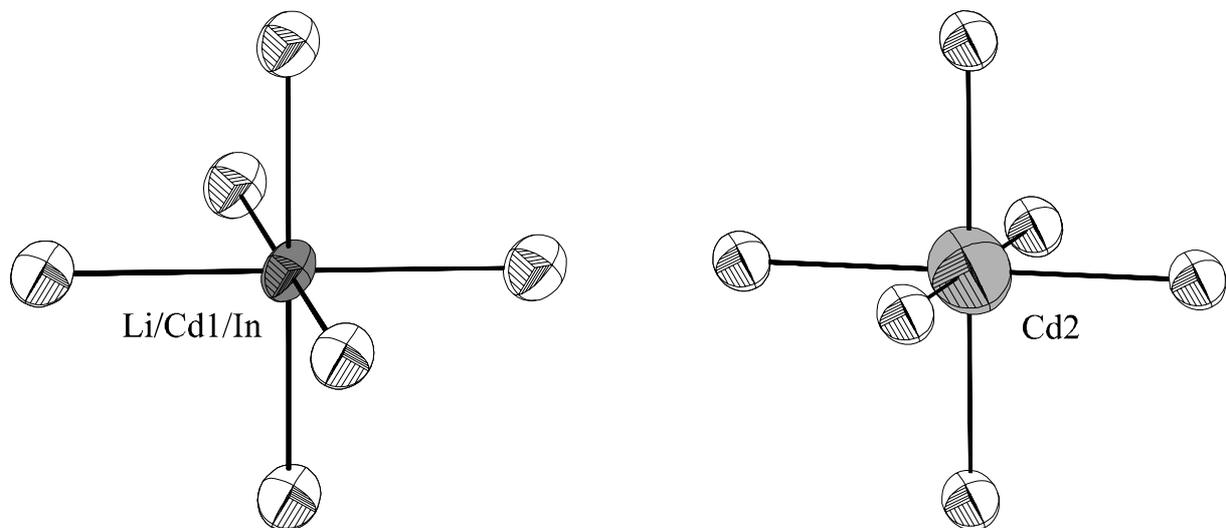
^a Cl-Cl-Abstand vom Oktaeder der 3a-Lage^b Cl-Cl-Abstand vom Oktaeder der 3b-Lage**Abbildung 6.3.5** Darstellung der Kationenpolyeder in schwingungsellipsoider Form (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %).

Tabelle 6.3.5 Vergleich der Verzerrungsfaktoren ρ und σ von einigen Verbindungen mit CdCl₂-Struktur.

Verbindung	ρ	σ	Literatur
NiCl ₂	0,970	1,055	[68]
CoCl ₂	0,951	1,045	[67]
FeCl ₂	0,946	1,012	[69]
MgCl ₂	0,934	1,057	[65]
CdCl ₂	0,938	0,968	[65]
Li _{1,25} Cd _{1,67} In _{0,48} Cl ₆	0,953	0,983	diese Arbeit

Wie oben schon erwähnt, läßt sich eine hexagonal dichteste Kugelpackung durch drei Parameter beschreiben. Eine perfekte Anordnung der Anionen wird erhalten, wenn das Verhältnis der Gitterkonstante $c/a = \sqrt{24} = 4,898$ und $z_{\text{Cl}} = 0,25$ beträgt. Bei Li_{1,25}Cd_{1,67}In_{0,48}Cl₆ wird für $c/a = 4,660$ und $z_{\text{Cl}} = 0,2531$ beobachtet. Durch die Abweichung von den Idealwerten erfahren sowohl die vollbesetzten Oktaeder als auch die Oktaeder, die die Schichten miteinander verbinden, eine Verzerrung. Die Stärke der Verzerrung kann durch den Faktor ρ für die besetzten Oktaeder bzw. σ für die freien Oktaeder im CdCl₂-Typ ausgedrückt werden. Der Faktor ρ ist dabei das Verhältnis aus der kurzen Kante zu der langen Kante des Oktaeders, während der Faktor σ als das Verhältnis aus der freien Kante zu der gemeinsamen Kante des besetzten Oktaeders beschrieben werden kann. Beide Oktaeder weisen in Li_{1,25}Cd_{1,67}In_{0,48}Cl₆ mit $\rho = 0,953$ und $\sigma = 0,983$ eine Stauchung auf. In Tabelle 6.3.5 werden die beiden Faktoren quantitativ für einige Metallchloride mit der CdCl₂-Struktur verglichen. Mit Ausnahme von CdCl₂ wird bei den binären Halogeniden immer eine Stauchung der besetzten Oktaeder bzw. eine Verlängerung bei den leeren Oktaedern beobachtet. Die Ursache für den gegenläufigen Trend der Oktaeder auf der 3b-Lage liegt darin, daß bei den Metallchloriden mit CdCl₂-Struktur zwischen den Schichten nur schwache Van der Waals-Wechselwirkungen vorhanden sind. Bei der Titelverbindung sind dagegen durch die teilweise Besetzung der freien Oktaederplätze noch zusätzlich ionische Bindungsanteile vorhanden, wodurch die Schichten aufeinander zurücken.

6.4 Einkristallstrukturuntersuchungen an $\text{Li}_{0,24}\text{Mn}_{1,71}\text{In}_{0,78}\text{Cl}_6$

6.4.1 Experimentelles

Die quaternäre Manganverbindung kristallisiert ebenfalls wie die Cadmiumverbindung in hauchdünnen Plättchen. Zur Bestimmung der Struktur wurde ein Einkristall mit der Größe $0,2 \times 0,1 \times \sim 0,01 \text{ mm}^3$ herausgesucht. Dieser Kristall wurde auf dem STOE IPDS Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) bei 20°C vermessen. Dabei wurde der Kristall im φ -Bereich von $-1,0$ bis $360,0^\circ$ mit einem φ -Inkrement von $1,0^\circ$ gedreht. Die Belichtungsdauer für jedes einzelne Bild betrug 10 Minuten. Die 361 Bilder wurden von dem „Image Plate Detector“, der sich in einem Abstand von 70 mm befand, aufgenommen. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte mit dem Programm X-Red [19] korrigiert. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome mit dem Programmpaket SHELXL97 [21] ermittelt bzw. verfeinert.

6.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die mit Hilfe des Diffraktometers ermittelten Daten von $\text{Li}_{0,24}\text{Mn}_{1,71}\text{In}_{0,78}\text{Cl}_6$ konnten mit den Gitterkonstanten $a = 642,0(1)$, $b = 1110,6(2)$, $c = 629,2(1) \text{ pm}$ und $\beta = 110,08(3)^\circ$ eines monoklinen Kristallsystems indiziert werden. Da nur Reflexe mit der Auslöschungsbedingung mit $h + k = 2n$ beobachtet wurden, ist die monokline Zelle basiszentriert, und es kommen dementsprechend nur die Raumgruppen $C2$, Cm und $C2/m$ in Frage. Die Verfeinerung ließ sich problemlos in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) durchführen. Die Kristallstruktur wurde auf der Basis von 423 symmetrieunabhängigen Reflexen ($I > 2\sigma_I$) bis zu einem $R_1 = 3,83$ bzw. $wR_2 = 10,75\%$ verfeinert. Weitere meßtechnische und kristallographische Daten können aus Tabelle 6.4.1 entnommen werden. Die erhaltenen Atomparameter und die anisotropen

thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6.4.2 und 6.4.3, die wichtigsten Atomabstände und Winkel in Tabelle 6.4.4. wiedergegeben.

Tabelle 6.4.1 Meßtechnische und kristallographische Daten der Strukturverfeinerung von Li_{0,24}Mn_{1,71}In_{0,78}Cl₆.

Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)
Formeleinheiten pro EZ	2
Gitterkonstanten (pm, °)	a = 642,0(1) b = 1110,6(2) c = 629,2(1) β = 110,08(3)
Zellvolumen (pm ³)	421,4(1)·10 ⁶
Molmasse (g/mol)	397,7
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	3,135
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	6,467
F(000)	367
Kristallabmessungen (mm ³)	0,2×0,1×~0,01
Meßtemperatur T(K)	293(2)
Diffraktometer	STOE IPDS
Image Plate Abstand (mm)	70
φ-Bereich (°), Δφ (°)	-1,0 - 360, 1,0
Meßbereich 2Θ	6,90 – 51,64
Meßbereich h k l	-7 ≤ h ≤ 7, -13 ≤ k ≤ 13, -7 ≤ l ≤ 7
Gemessene Reflexe	2957
Unabhängige Reflexe (I > 2 σ _I)	423
Verfeinerte Parameter	26
R ₁ , wR ₂ ^{a)} (%) (I > 2 σ _I)	3,83, 10,75
R ₁ , wR ₂ ^{a)} (%) (alle Daten)	4,18, 10,99
„Goodness-of-fit“ (F ²)	1,076
Extinktionskoeffizient	0,005(2)
Max. Restelektronendichten (e/10 ⁶ pm ³)	+1,564, -1,151

^{a)} $w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,777P)^2]$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 6.4.2 Lageparameter, äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^4$) und Besetzungsfaktor Occ. von $\text{Li}_{0,24}\text{Mn}_{1,71}\text{In}_{0,78}\text{Cl}_6$;

U_{eq} ist definiert: $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^*$.

Atom	Lage	x	y	z	Occ.	U(eq)
In	2b	0	0,5	0	0,778	0,020(1)
Mn	4g	0	0,1665(1)	0	0,856	0,018(1)
Li	2b	0	0,5	0	0,240	0,020(1)
Cl(1)	4i	0,2503(3)	0	0,2368(3)	1,0	0,021(1)
Cl(2)	8f	0,2438(2)	0,6643(1)	0,2374(3)	1,0	0,021(1)

Tabelle 6.4.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^2$) von $\text{Li}_{0,24}\text{Mn}_{1,71}\text{In}_{0,78}\text{Cl}_6$.

Die U_{ij} sind definiert nach $T = \exp [-2\pi^2(\mathbf{h}^2 \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{U}_{11} + \dots + 2\mathbf{h} \mathbf{k} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{U}_{12} + \dots)]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In	1,4(1)	1,2(1)	3,7(1)	0	1,2(1)	0
Mn	1,3(1)	1,3(1)	2,9(1)	0	1,0(1)	0
Li	1,4(1)	1,2(1)	3,7(1)	0	1,2(1)	0
Cl(1)	1,5(1)	1,9(1)	3,2(1)	0	1,3(1)	0
Cl(2)	1,7(1)	1,5(1)	3,3(1)	-0,2(1)	1,0(1)	-0,3(1)

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur wird in der Abbildung 6.4.1 dargestellt. Die oktaedrische Koordination der Kationen wird in Abbildung 6.4.2 gezeigt.

In der Verfeinerung konnte Lithium mit seinem schwachen Streuvermögen nicht gefunden werden. Die Differenzfourieranalyse zeigte keine Restelektronendichte auf den unbesetzten Plätzen in der Struktur. Aufgrund des Elektronenneutralitätsprinzips müssen allerdings Lithiumatome in der Struktur eingebaut sein. Eine Verfeinerung mit den Lithiumatomen auf den Cadmium- oder Indiumplätzen ergab keine signifikante Verbesserung der Gütefaktoren. Somit wurden unter Zuhilfenahme der Shannonradien bzw. der Kationen-Chlorid-Abstände aus der Strukturverfeinerung die Lithiumatome mit auf der Indiumlage verfeinert.

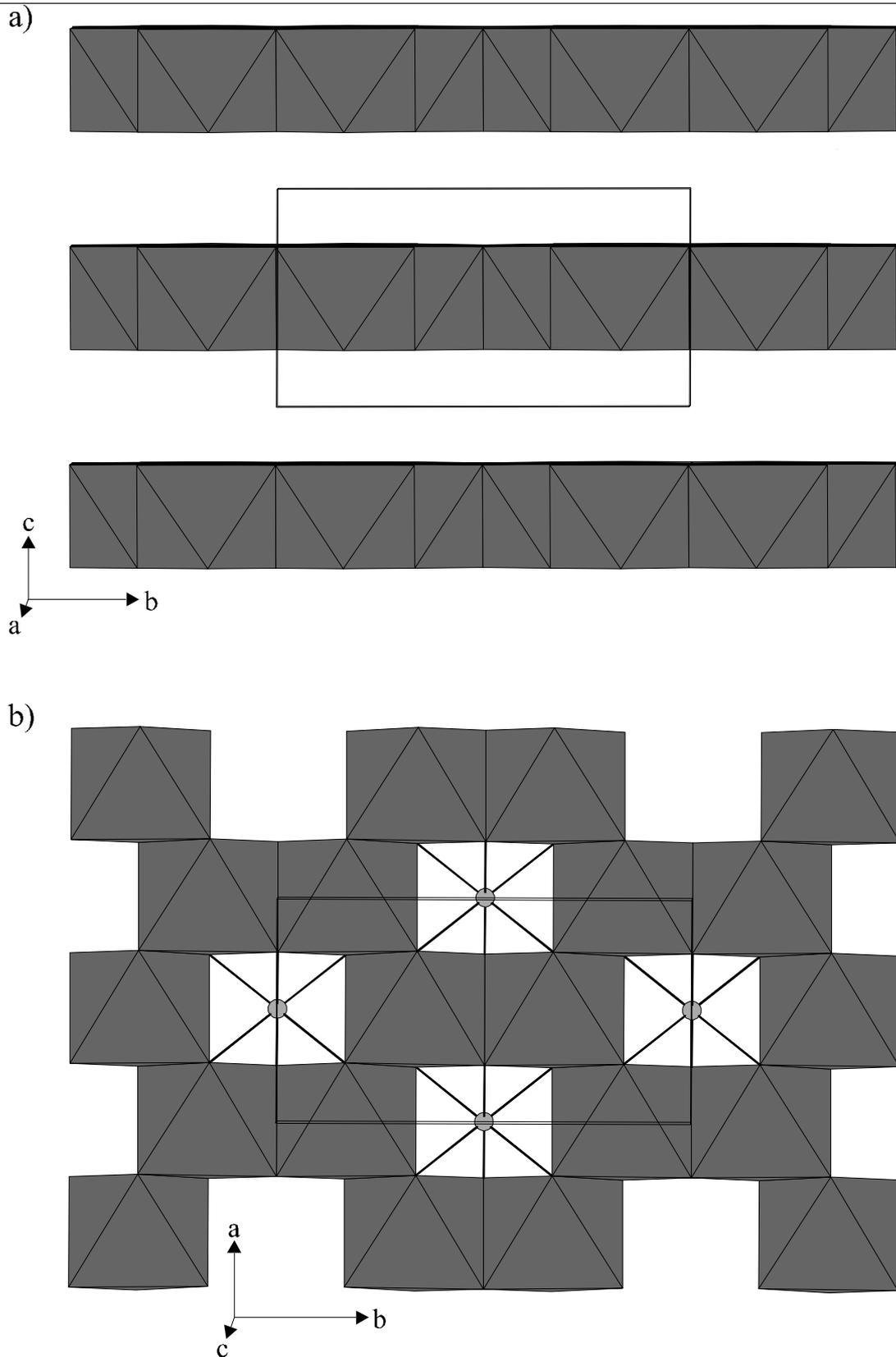


Abbildung 6.4.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Li}_{0,24}\text{Mn}_{1,71}\text{In}_{0,78}\text{Cl}_6$ in Blickrichtung $[100]$ bei a) und $[001]$ bei b); graue Oktaeder enthalten als Zentralatom Mangan, graue Kugeln entsprechen Lithium und Indium auf der 2b-Lage.

Tabelle 6.4.4 Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von Li_{0,24}Mn_{1,71}In_{0,78}Cl₆; M = Li, In.

MCl ₆ -Oktaeder			
4 × M – Cl(2)	253,1(1)	2 × Cl(2) - M - Cl(2)	87,75(6)
2 × M – Cl(1)	253,6(2)	2 × Cl(2) - M - Cl(2)	92,25(6)
		4 × Cl(2) - M - Cl(1)	87,66(5)
		4 × Cl(2) - M - Cl(1)	92,34(5)
		2 × Cl(2) - M - Cl(2)	180,0
		1 × Cl(1) - M - Cl(1)	180,0
MnCl ₆ -Oktaeder			
2 × Mn – Cl(1)	256,4(1)	1 × Cl(1) - Mn - Cl(1)	87,73(6)
2 × Mn – Cl(2)	257,1(1)	2 × Cl(1) - Mn - Cl(2)	93,13(5)
2 × Mn – Cl(2)	257,4(1)	1 × Cl(2) - Mn - Cl(2)	86,02(6)
		2 × Cl(1) - Mn - Cl(2)	93,08(5)
		2 × Cl(1) - Mn - Cl(2)	86,12(5)
		2 × Cl(2) - Mn - Cl(2)	87,78(5)
		2 × Cl(2) - Mn - Cl(2)	93,02(5)
		2 × Cl(1) - Mn - Cl(2)	178,82(3)
		1 × Cl(2) - Mn - Cl(2)	178,90(4)

Li_{0,24}Mn_{1,71}In_{0,78}Cl₆ zeigt, wie aus der Morphologie des Kristalls zu erwarten war, ein typisches Schichtgitter, wobei die Schichten im Einklang mit den makroskopischen Plättchenebenen liegen. Diese Schichten sind parallel der a-b-Ebene angeordnet. Jede einzelne Schicht besteht aus zwei Chloridionen-Schichten, die so angeordnet sind, daß es zwei verschiedene Oktaederplätze gibt, die 2b- und 4g-Lagen. Die Mangankationen besetzen die 4g-Lagen. In Abbildung 6.4.1b ist ersichtlich, wie die Manganoktaeder innerhalb einer Plättchenebene verknüpft sind. Diese Oktaeder sind jeweils über gemeinsame Kanten so miteinander verbunden, daß sechs Oktaeder einen Ring bilden und somit einen Oktaederplatz umschließen. Auf diesen Oktaederplätzen sind die Lithium- und Indiumkationen statistisch verteilt.

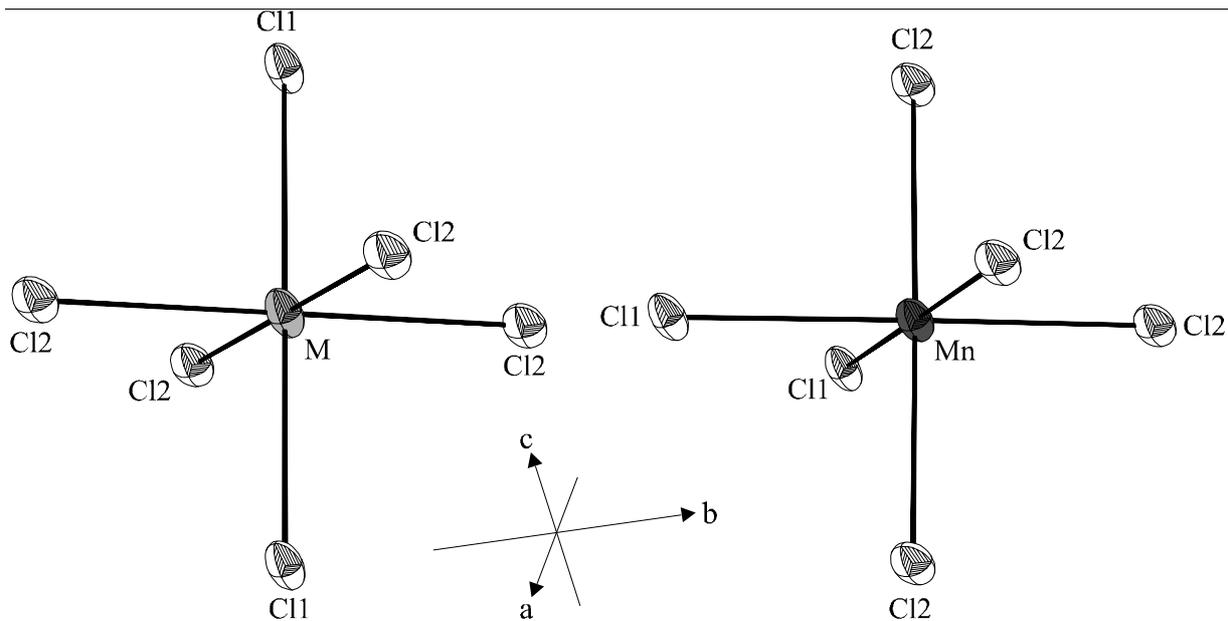


Abbildung 6.4.2 Darstellung der Kationenpolyeder in schwingungsellipsoider Form (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %); $M = \text{Li, In}$.

Die gegenseitige Lage der Schichten im Kristall wird durch die Neigung der c -Achse gegen die a - b -Ebene, also durch den monoklinen Winkel β bestimmt. Unter Betrachtung des monoklinen Winkels sind die aufeinanderfolgenden Schichten translatorisch identisch. Betrachtet man das Gitter orthogonal zu den Schichten, so wiederholt sich die Struktur erst nach jeder dritten Schicht. Bei dieser Betrachtungsweise ist die hexagonale Geometrie der Zelle sichtbar. Die Anionen, die wegen ihrer Größe praktisch ausschließlich die Geometrie der Elementarzelle festlegen, nehmen dabei die Stapelfolge ABCABC an und bilden somit eine kubisch dichteste Kugelpackung, welche längs $[111]$ bezeichnend ist. Wird die Besetzung der $2b$ -Lage erst einmal außer acht gelassen, so kristallisiert $\text{Li}_{0,24}\text{Mn}_{1,71}\text{In}_{0,78}\text{Cl}_6$ im AlCl_3 -Typ mit der charakteristischen Ringbildung der Oktaeder. Würden nun die freien $2b$ -Lagen vollständig mit Mangan besetzt werden, so würde man unmittelbar den CdCl_2 -Typ erhalten. Die Ähnlichkeit zur hexagonalen Zellmetrik spiegelt sich auch durch die besondere Dimension der monoklinen Elementarzelle der Titelverbindung wieder. So weisen die beiden Translationsperioden a und b der zentrierten Flächen ein Verhältnis von 0,5784 auf, was annähernd dem Verhältnis von $1/\sqrt{3} = 0,5774$ entspricht, wie es für die Basis hexagonaler Gitter bei orthogonaler Aufstellung charakteristisch ist. Da

auch noch die Beziehung $a/3c = |\cos\beta|$ erfüllt ist, folgt daraus, daß es ferner eine Richtung gibt, die als hexagonale c -Achse senkrecht auf der vorherigen Basisfläche steht. Die oben geschilderten Beziehungen zwischen dem wahren monoklinen Gitter und der hexagonalen Pseudozelle können durch folgende Vektorgleichungen transformiert werden:

$$a_{1h} = a; \quad a_{2h} = \frac{1}{2} b - \frac{1}{2} a; \quad c_h = a + 3c$$

Zum besseren Verständnis wird der Übergang von der monoklinen Zelle in die hexagonale Pseudozelle schematisch in Abbildung 6.4.3 dargestellt.

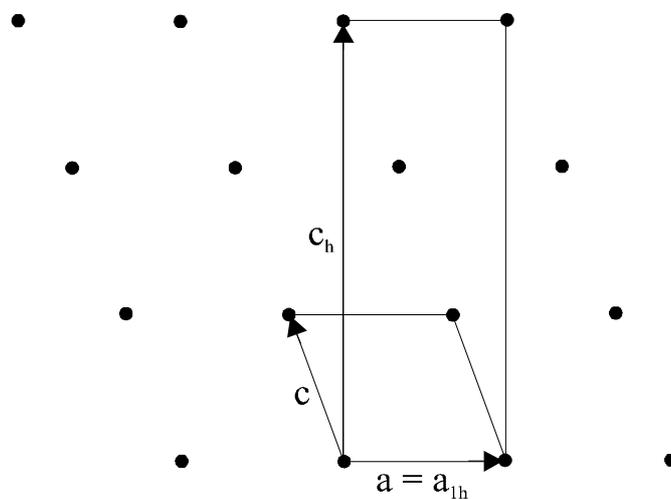


Abbildung 6.4.3 Schematische Darstellung vom Übergang der monoklinen Zelle in die hexagonale Pseudozelle.

Die bei Raumtemperatur für $\text{Li}_{0,24}\text{Mn}_{1,71}\text{In}_{0,78}\text{Cl}_6$ ermittelte Struktur mit der Raumgruppe $C2/m$ stellt eine direkte Untergruppe der hexagonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ dar, in der unter anderem die Vertreter MnCl_2 oder $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$ kristallisieren.

$$\begin{array}{c} R\bar{3}m \\ | \\ t3 \\ [1\bar{1}0; 110; 1/3 \ 1/3 \ 1/3] \\ \downarrow \\ C2/m \end{array}$$

Im Vergleich zur nichtstöchiometrischen Cadmiumverbindung, in der die drei unterschiedlichen Kationen statistisch auf einer gemeinsamen Lage verteilt sind, wird bei Li_{0,24}Mn_{1,71}In_{0,78}Cl₆ durch Auslagerung der Lithium- und Indiumatome die statistische Verteilung aufgehoben, was unmittelbar zu dem beobachteten Symmetrieabbau führt. Dies ist auf den ersten Blick ein überraschendes Ergebnis, da die Ionenradien nach Shannon [46] mit $r(\text{Li}^+)_{\text{oct}} = 90$ pm, $r(\text{Mn}^{2+})_{\text{oct}} = 97$ pm und $r(\text{In}^{3+})_{\text{oct}} = 94$ pm annähernd gleich groß sind. Aus diesem Grunde würde man eher bei Li_{0,24}Mn_{1,71}In_{0,78}Cl₆ mit einer statistischen Verteilung der drei Kationen auf einer Lage rechnen verglichen mit Li_{1,25}Cd_{1,67}In_{0,48}Cl₆, da $r(\text{Cd}^{2+})_{\text{oct}} = 109$ pm deutlich größer ist als die beiden anderen Kationen. Da aber genau der umgekehrte Fall beobachtet wird, ist die Symmetrierniedrigung nicht auf die unterschiedlichen Ionengrößen zurückzuführen, sondern eine Folge der unterschiedlichen elektronischen Strukturen der einzelnen Kationen. So wird für d⁰- (Li⁺) bzw. d¹⁰- (Cd²⁺ und In³⁺) Ionen eine höher symmetrische Umgebung der Metallkationen erwartet als für d⁵- (Mn²⁺) Ionen, wie sie auch bei der Titelverbindung mit Mangan auf der 4g-Lage und Lithium und Indium auf der 2b-Lage erfüllt ist. Nicht zu vernachlässigen ist die Tatsache, daß Cadmium und Indium röntgenographisch die gleichen Streulängen besitzen und infolgedessen nicht unterscheidbar sind. Daher wäre auch denkbar, daß bei Li_{1,25}Cd_{1,67}In_{0,48}Cl₆ Cadmium und Indium auf unterschiedlichen Lagen sitzen und nur aufgrund der fehlenden Unterscheidbarkeit die höhere Symmetrie vorgetäuscht wird. Um hier eine endgültige Klärung zu erhalten sind weitergehende Untersuchungen mittels Neutronenbeugung dringend notwendig.

7. Neutroneneinkristalluntersuchung an $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

7.1 Einleitung

Die ersten strukturellen Untersuchungen an $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden von Abrahams et al. [70] durchgeführt, die die Zellmetrik aus Röntgenpulverdaten ermittelten. Weitere Untersuchungen an Iodhydraten zweiwertiger Metalle zeigten eine Isotypie der Titelverbindung zu $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die von Elemans et al. durchgeführte Röntgeneinkristalluntersuchung an $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [71] ergab die Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$. Diese wurde auch bei der Röntgeneinkristalluntersuchung von Sorokina et al. [72] sowie bei der Neutroneneinkristalluntersuchung von Möller et al. an $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [73] gefunden. Die ersten IR-spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur weisen ebenfalls auf eine Isotypie der Iodhydrate hin [74, 75]. Weitere IR- und Raman-schwingungsspektroskopische Untersuchungen an polykristallinen nicht- und teildeuterten Präparaten von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind von Pracht [76] bei Raumtemperatur und der Temperatur des flüssigen Stickstoffs durchgeführt worden. Die Spektren zeigen im Bereich der OH- bzw. OD-Streckschwingungen je drei Banden. Um eine genaue Zuordnung der beobachteten Schwingungen vornehmen zu können, sind weitere strukturelle Untersuchungen erforderlich. Deshalb wurden Einkristalle von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sowohl röntgenographisch als auch mit Hilfe von Neutronenstrahlung untersucht. Auf die röntgenographische Untersuchung der Titelverbindung soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, da diese Ergebnisse bereits publiziert wurden [76]. Daher wird in diesem Kapitel nur auf die Neutroneneinkristalluntersuchung eingegangen. Mit den ermittelten Wasserstoffpositionen soll die Bindungswinkel α der intramolekularen O-X-Bindungen ermittelt werden, um daraus die korrigierten O-H-Bindungsabstände für die Kristallwassermoleküle berechnen zu können.

7.2 Das Bindungswalenzkonzept

Der erste Versuch die Bindungsverhältnisse in Festkörpern zu beschreiben, erfolgte durch die von Pauling beschriebene elektrostatische Valenzregel [77], welche besagt, daß die Summe der elektrostatischen Bindungsstärken zwischen einem Anion und seinen umgebenden Kationen gleich der Formalladung des Anions ist. Diese gilt aber nur für ionische Strukturen. Um dieses Konzept auch auf kovalente und gemischt kovalent-ionische Verbindungen übertragen zu können, muß die elektrostatische Bindungsstärke durch die Bindungswalenz s_{ij} und die Formalladung des Anions durch die Valenz V_i des Atoms ersetzt werden.

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (7.1)$$

Die Bindungswalenz für ein beliebiges Atom gibt somit den Bindungsbeitrag zwischen zwei Atomen wieder. Folglich sollte die Bindungswalenz eine Abhängigkeit zur Bindungslänge aufweisen. Dieser Zusammenhang kann unter anderem durch folgende Gleichungen beschrieben werden [78],

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{R_1 - r_{ij}}{b}\right) \quad (7.2)$$

$$s_{ij} = (r_{ij} / R_1)^{-N} \quad (7.3)$$

wobei r_{ij} der experimentell ermittelte Abstand zwischen zwei Atomen ist. R_1 , b und N sind empirisch bestimmte Parameter. Während den letzten beiden Parametern keine physikalische Bedeutung zugeordnet werden kann, gibt R_1 die Bindungslänge für die Einheitsbindungswalenz wieder. Die Werte für diese Parameter können für eine Vielzahl von atomaren Bindungspartnern nachgeschlagen werden [79-82]. Beide Gleichungen liefern für die Bindungswalenz nahezu gleiche Werte. Trotzdem ist bei der Bestimmung der Bindungswalenz Gleichung 7.2 vorzuziehen, da die Werte der b -Parameter verglichen mit denen der N -Parameter für unterschiedliche Atompaare nur im geringen Ausmaß variieren. So kann für b ein Wert von etwa 37 pm angenommen werden, der mit einer Standardabweichung von 5 pm für die meisten Verbindungen Gültigkeit besitzt [79].

7.3 Experimentelles

Die Kristalle von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden von G. Pracht zur Verfügung gestellt. Die Darstellung der Einkristalle erfolgte durch das Umsetzen von 5 ml einer 2 molaren Cobaltnitratlösung mit einer 4 molaren Iodatlösung aus Kaliumiodat und Iodsäure [83]. Aus diesen so erhaltenen Kristallen wurde ein rosafarbener, quaderförmiger Einkristall mit den Maßen $4,1 \times 4,5 \times 1,0 \text{ mm}^3$ herausgesucht und für die Neutronenuntersuchung vorbereitet. Die Messung der Neutronenintensitäten erfolgte im FZ Jülich am Vierkreisdiffraktometer SV28 D2R mit der Wellenlänge von 124,1 pm (Monochromator: Cu 200). Die Datensammlung erfolgte mit einem ^3He gefüllten Zählrohr und anschließender Integration der Reflexintensitäten. Eine Absorptionskorrektur wurde aufgrund des kleinen Absorptionskoeffizienten von $0,023 \text{ mm}^{-3}$ nicht durchgeführt. Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm PRON96 [22]. Die Verfeinerung der Struktur wurde mit dem Programm SHELXL97 [21] durchgeführt, wobei für die Streulängen die von Sears [23] ermittelten Werte verwendet wurden. Als Startwert für die Verfeinerung wurden für die Schweratome die Lageparameter aus der Röntgeneinkristalluntersuchung [76] herangezogen. Aus der Differenz-Fourier-Analyse konnten die Wasserstofflagen ermittelt werden.

Die zur Berechnung der Bindungswerten benötigten Abstände zwischen dem Zentralatom und den umgebenden Atomen wurden mit dem Programm KOPOL [84] durchgeführt. Das Programm berechnet aus den Gitterkonstanten und den Lageparametern der einzelnen Atome ein Frank-Kasper-Polyeder, wobei alle Atome im Umkreis von 500 pm mit berücksichtigt wurden. Aus den ermittelten Abständen konnten mit Hilfe von Gleichung (7.2) die einzelnen Bindungswerte für jedes Atom berechnet werden. Aus der Bindungswert jedes einzelnen Atoms können mittels der Gleichung $s_{\text{OH}} = 1 - \sum s_{\text{H}\cdots\text{O}}$ und Gleichung (7.2) die O-H-Abstände berechnet werden. Die Iod(V)-Ionen verfügen über ein freies Elektronenpaar, welches als Protonendonator wirksam sein kann. Die daraus resultierenden $\text{H}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen sollen bei dem Bindungswert-Modell mit berücksichtigt werden. Dies wurde erreicht, indem die Bindungswert für die entsprechenden O-H-Abstände mittels der Gleichung $s_{\text{OH}} = 1 - \sum s_{\text{H}\cdots\text{O}} - \sum s_{\text{H}\cdots\text{I}}$

berechnet wurden. Als Bindungswalenzparameter wurde $R_1 = 91,4$ pm und $b = 40,4$ pm (für O - H) sowie $R_1 = 161$ pm und $b = 37$ pm (für I - H) verwendet.

7.4 Ergebnisse

$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a = 836,8(5)$, $b = 656,2(3)$, $c = 850,2(5)$ pm und $\beta = 100,12(5)^\circ$. Die hier untersuchte Verbindung läßt sich wie die isotypen Iodathydrate in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle beschreiben. Nach der Verfeinerung von 98 Parameter im letzten Zyklus wurden auf der Basis von 1031 symmetrieunabhängigen Reflexen ($I \geq 2\sigma_i$) Gütefaktoren von $R_1 = 3,49$ % und $wR_2 = 8,06$ % erhalten. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7.2 und 7.3 wiedergegeben. In Tabelle 7.4 sind ausgewählte Atomabstände und -winkel aufgeführt.

Tabelle 7.1 Neutroneneinkristalldaten von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr.14)
Gitterkonstanten (pm, °) ^a	$a = 836,8(5)$ $b = 656,2(3)$ $c = 850,2(5)$ $\beta = 100,12(5)$
Zellvolumen (10^6 pm^3)	459,60
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Berechnete Dichte (Mg/m^3)	3,474
Linearer Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0,023
Kristallabmessungen	$4,1 \times 4,5 \times 1,0$
Meßtemperatur ($^\circ\text{C}$)	20
Meßbereich θ ($^\circ$)	4,32 bis 54,88
Indexbereich h k l	$-11 \leq h, l \leq 11, -7 \leq k \leq 6$
Gemessene Reflexe	3549
Symmetrieunabhängige Reflex ($I \geq 2\sigma_i$)	1031
Verfeinerte Parameter	98
Gütefaktoren: $R_{\text{all}}, R_{\text{obs}}$	0,0460, 0,0349
$wR_{2,\text{all}}, wR_{2,\text{obs}}$ ^{b)}	0,0839, 0,0806
GooF	1,010
Extinktionskoeffizient	0,045(4)
Maximale Restelektronendichte (e/pm^3)	$1,038 \times 10^{-6}, -0,489 \times 10^{-6}$

^{a)} aus Guinierpulverdaten

^{b)} $w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,0615 \cdot P)^2]$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 7.2 Lage und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($10^4 \cdot \text{pm}^2$) von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; röntgenographisch ermittelte Daten sind kursiv angegeben [76] (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Co	2b	$\frac{1}{2}$	0	0	0,015(1)
		<i>$\frac{1}{2}$</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,013(1)</i>
I	4e	0,1633(1)	0,8192(2)	0,4672(1)	0,013(1)
		<i>0,1634(1)</i>	<i>0,8191(1)</i>	<i>0,4671(1)</i>	<i>0,012(1)</i>
O(1)	4e	0,8394(1)	0,9299(2)	0,4433(1)	0,020(1)
		<i>0,8394(7)</i>	<i>0,9296(7)</i>	<i>0,4435(6)</i>	<i>0,017(1)</i>
O(2)	4e	0,1527(1)	0,8851(2)	0,2606(1)	0,025(1)
		<i>0,1530(7)</i>	<i>0,8870(9)</i>	<i>0,2617(6)</i>	<i>0,024(1)</i>
O(3)	4e	0,3815(1)	0,7799(2)	0,5187(1)	0,019(1)
		<i>0,3826(7)</i>	<i>0,7818(8)</i>	<i>0,5178(6)</i>	<i>0,017(1)</i>
O(4)	4e	0,7391(1)	0,5998(2)	0,6073(1)	0,020(1)
		<i>0,7390(7)</i>	<i>0,5980(9)</i>	<i>0,6063(6)</i>	<i>0,019(1)</i>
O(5)	4e	0,5632(1)	0,5785(2)	0,2884(1)	0,024(1)
		<i>0,5639(8)</i>	<i>0,5767(10)</i>	<i>0,2895(7)</i>	<i>0,024(2)</i>
H(1)	4e	0,4901(2)	0,6163(4)	0,1912(2)	0,037(1)
		<i>0,504(12)</i>	<i>0,602(12)</i>	<i>0,219(11)</i>	<i>0,01(2)</i>
H(2)	4e	0,6544(2)	0,5047(4)	0,2595(2)	0,039(1)
		<i>0,669(11)</i>	<i>0,506(13)</i>	<i>0,255(10)</i>	<i>0,02(2)</i>
H(3)	4e	0,7668(3)	0,6133(3)	0,7223(2)	0,039(1)
		<i>0,762(14)</i>	<i>0,596(17)</i>	<i>0,725(15)</i>	<i>0,05(3)</i>
H(4)	4e	0,7757(2)	0,7217(3)	0,5578(2)	0,035(1)
		<i>0,767(14)</i>	<i>0,697(16)</i>	<i>0,576(14)</i>	<i>0,04(3)</i>

Tabelle 7.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($10^2 \cdot \text{pm}^2$) von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die U_{ij} sind definiert nach:

$$T = \exp [-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)].$$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co	1,4(1)	1,8(2)	1,2(1)	0,3(1)	0,3(1)	0,0(1)
I	1,2(1)	1,4(1)	1,1(1)	-0,1(1)	0,3(1)	0,0(1)
O(1)	2,2(1)	1,6(1)	2,1(1)	0,2(1)	0,4(1)	-0,3(1)
O(2)	2,6(1)	3,5(1)	1,3(1)	0,1(1)	0,4(1)	-0,1(1)
O(3)	1,5(1)	1,9(1)	2,2(1)	-0,2(1)	0,1(1)	0,4(1)
O(4)	2,1(1)	2,1(1)	1,9(1)	-0,3(1)	0,2(1)	-0,1(1)
O(5)	2,6(1)	3,2(1)	1,6(1)	0,7(1)	0,7(1)	0,6(1)
H(1)	3,6(1)	4,8(1)	2,6(1)	0,3(1)	0,3(1)	1,0(1)
H(2)	4,3(1)	4,6(1)	3,2(1)	1,2(1)	1,6(1)	0,5(1)
H(3)	4,7(1)	4,3(1)	2,6(1)	-0,9(1)	0,1(1)	-0,5(1)
H(4)	4,0(1)	3,0(1)	3,7(1)	-0,6(1)	1,0(1)	0,1(1)

Tabelle 7.4 Ausgewählte Atomabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; röntgenographisch ermittelte Daten sind kursiv angegeben [76] (Standardabweichungen in Klammern).

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome:

I: x, -y+1/2, z-1/2	II: -x+1, y-1/2, -z+1/2	III: -x+1, -y+2, -z+1
IV: -x+1, y+1/2, -z+1/2	V: x, -y+3/2, z-1/2	VI: -x+1, y-1/2, -z+1/2
VII: -x+1, -y+1, -z+1	VIII: x, -y+3/2, z+1/2	IX: -x+1, y-1/2, -z+3/2

CoO₆-Oktaeder

Co-O(5) ^I	202,8(1)	O(5) ^I -Co-O(3) ^{II}	87,43(4)
	<i>202,0(6)</i>		<i>87,5(2)</i>
Co-O(5) ^{II}	202,8(1)	O(5) ^{II} -Co-O(3) ^{II}	92,57(4)
Co-O(3) ^{II}	210,6(1)	O(5) ^I -Co-O(3) ^I	92,57(4)
	<i>211,1(5)</i>		<i>92,5(2)</i>
Co-O(3) ^I	210,6(1)	O(5) ^{II} -Co-O(3) ^I	87,43(4)
Co-O(4) ^I	215,0(1)	O(5) ^I -Co-O(4) ^I	86,04(4)
	<i>214,3(6)</i>		<i>85,8(2)</i>
Co-O(4) ^{II}	215,0(1)	O(5) ^{II} -Co-O(4) ^I	93,96(4)

			94,2(2)
		$\text{O}(3)^{\text{II}}-\text{Co}-\text{O}(4)^{\text{I}}$	83,24(4)
			83,2(2)
		$\text{O}(3)^{\text{I}}-\text{Co}-\text{O}(4)^{\text{I}}$	96,76(4)
			96,8(2)
		$\text{O}(5)^{\text{I}}-\text{Co}-\text{O}(4)^{\text{II}}$	93,96(4)
		$\text{O}(5)^{\text{II}}-\text{Co}-\text{O}(4)^{\text{II}}$	86,04(4)
		$\text{O}(3)^{\text{II}}-\text{Co}-\text{O}(4)^{\text{II}}$	96,76(4)
		$\text{O}(3)^{\text{I}}-\text{Co}-\text{O}(4)^{\text{II}}$	83,24(4)
IO_3-Ionen			
$\text{I}-\text{O}(2)$	179,6(1)	$\text{O}(2)-\text{I}-\text{O}(1)^{\text{III}}$	100,92(7)
	179,0(5)		100,4(2)
$\text{I}-\text{O}(1)^{\text{III}}$	181,5(1)	$\text{O}(2)-\text{I}-\text{O}(3)$	98,30(6)
	181,8(5)		97,9(2)
$\text{I}-\text{O}(3)$	182,0(1)	$\text{O}(1)^{\text{III}}-\text{I}-\text{O}(3)$	96,53(6)
	182,6(6)		96,3(2)
$\text{I}\cdots\text{O}(2)$	284,7(1)		
	286,1(5)		
$\text{I}\cdots\text{O}(1)$	277,9(1)		
	278,1(6)		
$\text{I}\cdots\text{O}(4)$	296,8(2)		
	295,4(6)		
H_2O (I)			
$\text{O}(4)-\text{H}(3)$	96,8(2)	$\text{H}(3)-\text{O}(4)-\text{H}(4)$	108,8(2)
$\text{O}(4)-\text{H}(4)$	97,8(2)		
$\text{H}(3)\cdots\text{O}(1)^{\text{VIII}}$	189,2	$\text{O}(4)-\text{H}(3)-\text{O}(1)^{\text{VIII}}$	165,28
$\text{H}(3)\cdots\text{I}^{\text{IX}}$	329,9	$\text{O}(4)-\text{H}(3)-\text{I}^{\text{IX}}$	138,17
$\text{H}(4)\cdots\text{O}(1)$	181,1	$\text{O}(4)-\text{H}(4)-\text{O}(1)$	172,94
$\text{H}(4)\cdots\text{I}^{\text{III}}$	306,9	$\text{O}(4)-\text{H}(4)-\text{I}^{\text{III}}$	134,32
		$\text{H}(3)\cdots\text{O}(1)-\text{I}$	121,79
		$\text{H}(4)\cdots\text{O}(1)-\text{I}$	115,63

H_2O (II)			
O(5)-H(1)	97,0(2)	H(1)-O(5)-H(2)	108,5(2)
O(5)-H(2)	97,1(2)		
H(1)⋯O(3) ^V	172,4	O(5)-H(1)-O(3) ^V	170,10
H(1)⋯I ^V	307,5	O(5)-H(1)-I ^V	157,15
H(2)⋯O(2) ^{VI}	183,0	O(5)-H(2)-O(2) ^{VI}	169,39
H(2)⋯I ^{VI}	292,5	O(5)-H(2)-I ^{VI}	153,92
H(2)⋯I ^{VII}	331,6	O(5)-H(2)-I ^{VII}	115,29
		H(1)⋯O(3)-I	120,34
		H(2)⋯O(2)-I	107,57

7.5 Strukturbeschreibung und Diskussion

$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin ($P2_1/c$, $Z = 2$) und bildet eine Schichtenstruktur, wobei die Schichten entlang der $[100]$ -Richtung gestapelt sind (siehe Abbildung 7.1). Die Schichten bestehen aus isolierten $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{IO}_3)_2$ -Baueinheiten, welche in Abbildung 7.3 dargestellt sind, in denen Cobalt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ist. Die Co-O-Abstände liegen dabei zwischen 202,8(1) und 215,0(1) pm. Die beiden kristallographisch verschiedenen Wassermoleküle H_2O (I) und H_2O (II) in den Oktaedern entsprechen dem Typ J nach Chidambaram et al. [85]. Anhand der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen und besonders durch die positive Temperaturverschiebung $dv_{\text{OD}}/dT > 0$ der ungekoppelten OD-Streckschwingungen v_{OD} matrixisolierter HDO-Moleküle an isotonenverdünnten Präparaten konnten vier unterschiedliche, nahezu lineare Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden. Dieser Befund kann durch die Neutronenmessung bestätigt werden, in der für die Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen Werte zwischen 165,28 und 172,94 ° beobachtet werden (siehe Tabelle 7.4). Diese Wasserstoffbrückenbindungen werden zu benachbarten Iodationen ausgebildet, wodurch die Verknüpfung der Oktaeder untereinander und der Zusammenhalt innerhalb der Schichten gewährleistet wird. Ein Einblick in die Schichten wird in der Abbildung 7.2 wiedergegeben. In der Arbeit über $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [73] ist der Zusammenhalt zwischen den

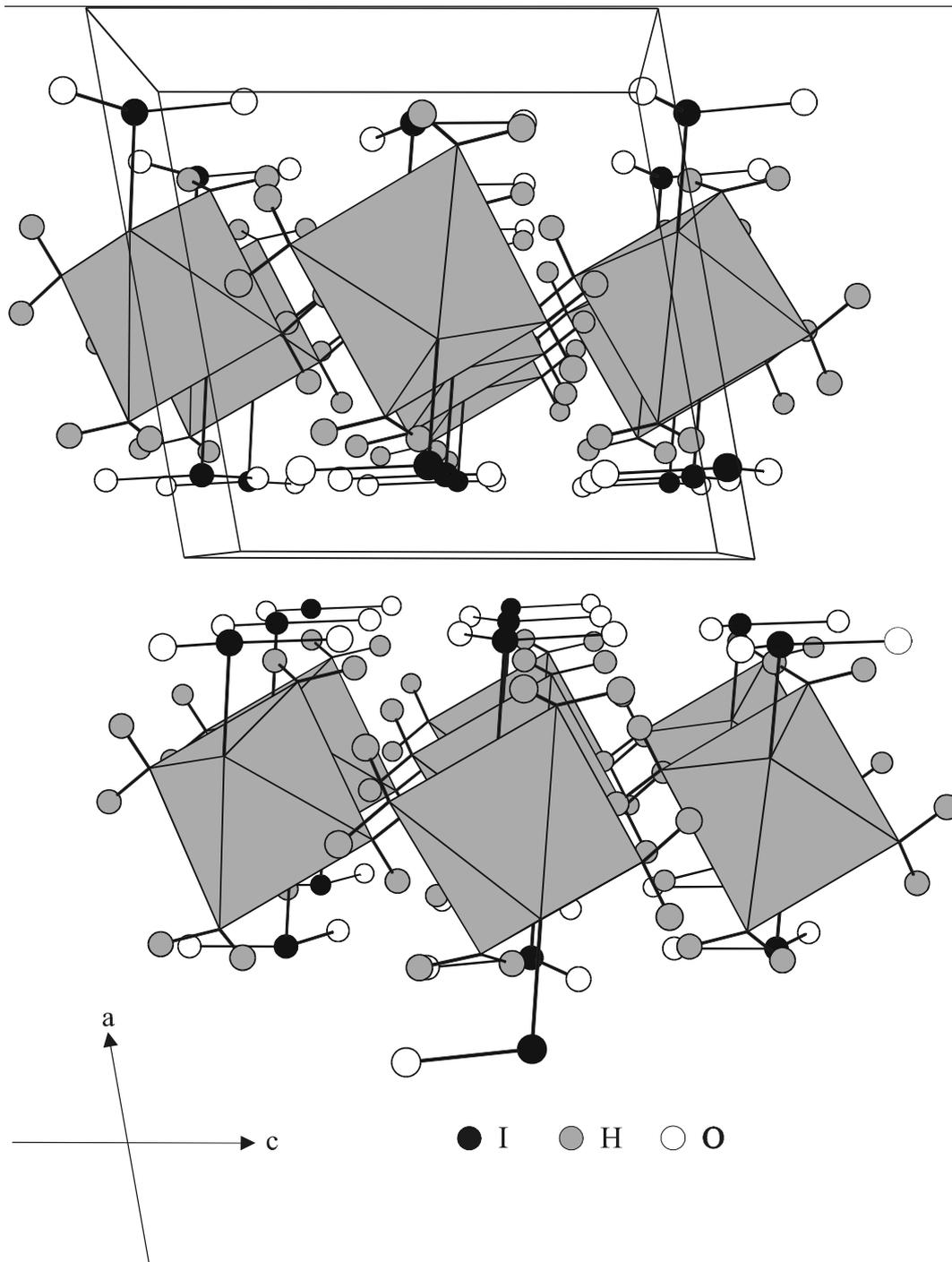


Abbildung 7.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

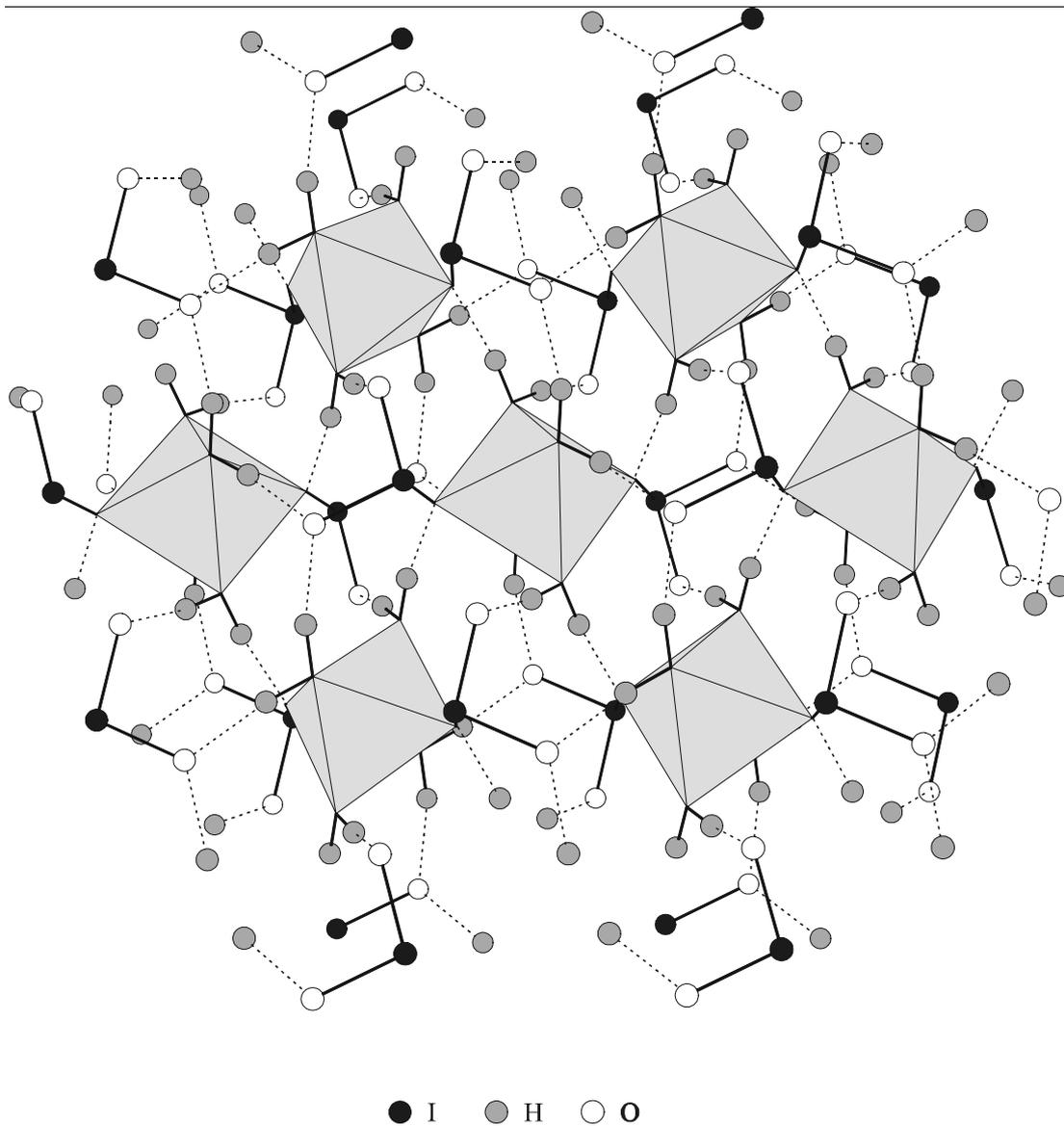


Abbildung 7.2 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ direkt auf die Schicht (Blickrichtung entlang $[100]$; --- Wasserstoffbrückenbindungen).

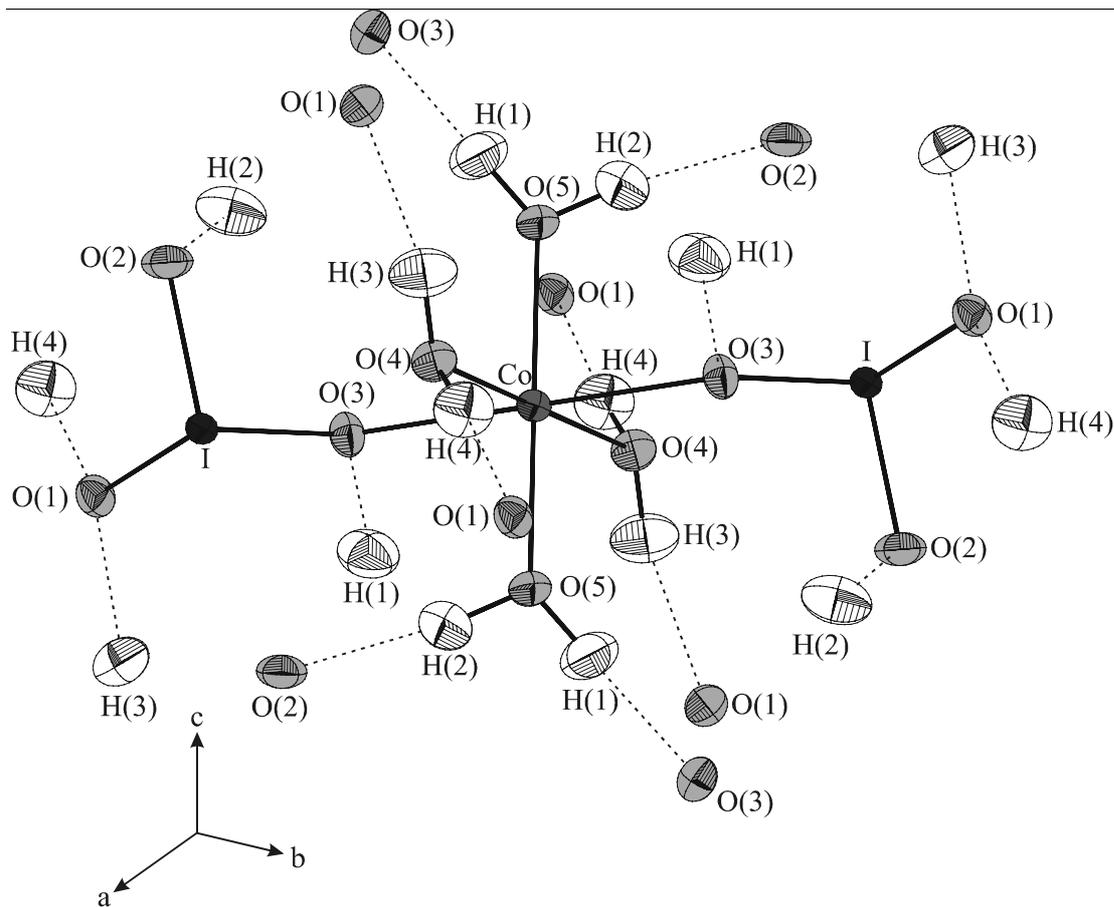


Abbildung 7.3 Umgebung der Cobaltionen in $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; --- Wasserstoffbrückenbindungen; Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%.

Schichten über Wasserstoffbrückenbindungen beschrieben worden. Dies konnte allerdings für die Titelverbindung nicht beobachtet werden, da die kürzesten $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstände bei $\text{H}(3)\cdots\text{O}(2)$ 318,8(2) pm betragen und daher deutlich größer sind, als für extrem schwache Brücken zu erwarten wäre [86]. Zusätzlich wären die entsprechenden Winkel bei diesen H-Brücken zwischen $\text{O}(4)\text{-H}(3)\cdots\text{O}(2)$ mit $99,4(2)^\circ$ deutlich zu klein. Der Zusammenhalt der Schichten muß somit auf anderem Wege erfolgen. Betrachtet man die interionischen Iod-Sauerstoff-Abstände, so sind diese zwischen $\text{I-O}(1)$ mit 277,9(1) pm sichtlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien. Selbst unter der Berücksichtigung des Lone-Pair-Radius von Iod(V) mit einem Wert von 180 pm, welcher von Suchanek [87] aus den bisher bekannten interionischen $\text{I}\cdots\text{I}$ -Abständen von Iodationen ermittelt wurde, lägen die Radien der benachbarten Sauerstoffatome zwischen 98-117 pm. Dies ist selbst für Sauerstoff im Vergleich zum Ionenradius nach Shannon

(124 pm [46]) ungewöhnlich kurz. Solche kurzen Abstände werden durch Iod-Sauerstoff-Wechselwirkungen verursacht und sind gleichzeitig für den Zusammenhalt zwischen den Schichten verantwortlich. Vergleichsweise kurze interionische $\text{I} \cdots \text{O}$ -Abstände wurden bei den isotypen Verbindungen $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [73] und $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [71] beobachtet, konnten aber auch bei $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [88] und $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [87] gefunden werden. Werden diese interionischen $\text{I} \cdots \text{O}$ -Abstände in der Koordinationssphäre des Iods mit berücksichtigt, so ist das Iodatome 6-fach koordiniert durch Sauerstoff, wobei drei kurze I-O und drei lange $\text{I} \cdots \text{O}$ -Abstände beobachtet werden.

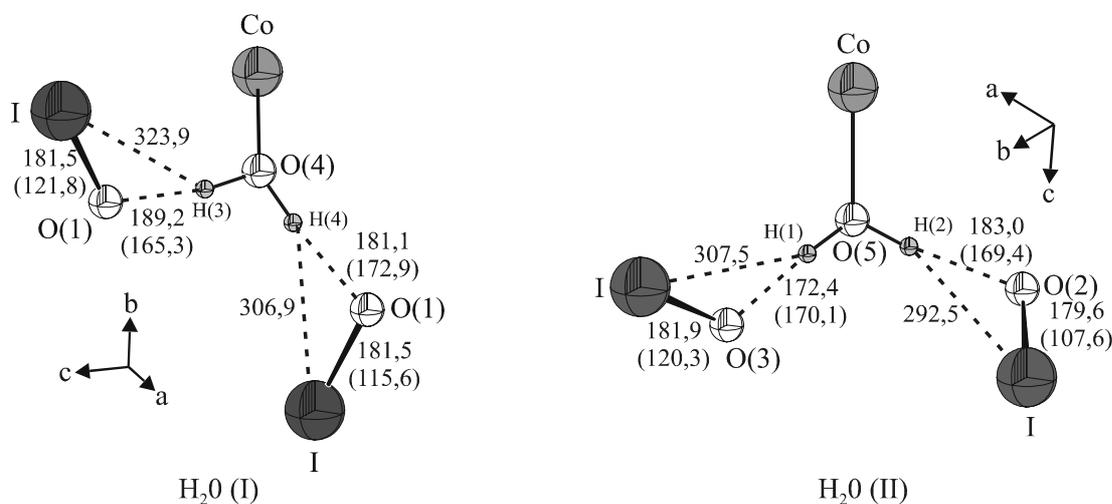


Abbildung 7.4 Umgebung der Wassermoleküle $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ in $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, --- Wasserstoffbrückenbindungen.

Die beiden kristallographisch verschiedenen Kristallwassermoleküle zeigen nur geringe Unterschiede in ihren O-H-Abständen. Dies ist bei näherer Betrachtung ein überraschendes Ergebnis, weil sich der synergetische Effekt als Konsequenz der großen Unterschiede der entsprechenden Co-O-Abstände, die immerhin 12,2 pm betragen, im stärkeren Maße auf die O-H-Bindungen auswirken müßte. Demzufolge sollten die O-H-Abstände des Kristallwassers $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$, dessen Sauerstoff O(4) zum Cobalt 215,0(1) pm entfernt ist, erheblich kürzer sein verglichen mit denen des $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$. Es ist aber auch bekannt, daß durch die thermische Bewegung der Wasserstoffatome die O-H-Abstände, ermittelt unter Verwendung von Neutronendaten, ebenfalls noch verkürzt sind. Daher wurden die O-H-Abstände unter Zuhilfenahme von verschiedenen Modellen korrigiert. Die Ergebnisse der einzelnen Korrekturen beschreiben aber die beiden

Kristallwassermoleküle nur ungenügend (siehe Tabelle 7.5). Nach dem „riding motion“-Modell werden zwar entsprechend der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zwei symmetrische Kristallwassermoleküle gefunden, allerdings sind die ermittelten Abstände nicht mit dem synergetischen Effekt in Einklang zu bringen. Ein entsprechendes Ergebnis liefert das Bindungswalenz-Modell, nur mit dem Unterschied, daß die beiden Kristallwassermoleküle asymmetrisch sind. Erst unter Berücksichtigung von $\text{H}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen bei dem Bindungswalenz-Modell werden die beiden Kristallwassermoleküle korrekt wiedergegeben.

Tabelle 7.5 Korrektur der experimentell bestimmten intramolekularen O-H-Abstände $r_{\text{O-H}}(\text{exp})$ von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $r_{\text{O-H}}(\text{riding})$: „riding motion“-Modell nach Busing et al. [89], $r_{\text{O-H}}(\text{s}_{ij})$: ermittelt aus der Gleichung $s_{\text{OH}} = 1 - \sum s_{\text{H}\cdots\text{O}}$ [90], $r_{\text{O-H}}(\text{s}_{ij}$ mit Iod): ermittelt aus Bindungswalenzen unter Berücksichtigung von $\text{H}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen. Alle Zahlenwerte sind in pm angegeben (Standardabweichungen in Klammern).

	$r_{\text{O-H}}$ (exp.)	$r_{\text{H}\cdots\text{O}}$ (exp.)	$r_{\text{O-H}}$ (riding)	$r_{\text{O-H}}$ (s_{ij})	$r_{\text{O-H}}$ (s_{ij} mit Iod)
$\text{H}_2\text{O}(\text{I})/\text{H}(3)$	96,8(2)	189,2(2)	97,7	96,3	97,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{I})/\text{H}(4)$	97,8(2)	181,1(2)	97,7	97,1	97,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{II})/\text{H}(1)$	97,0(2)	172,4(2)	97,0	98,7	99,6
$\text{H}_2\text{O}(\text{II})/\text{H}(2)$	97,1(2)	183,0(2)	97,0	97,4	99,3

Auf die zuletzt genannten Zahlen darf quantitativ nicht zuviel Wert gelegt werden, da für die Berechnungen der O-H-Abstände der Bindungswalenzparameter R_1 für ein Iodation nicht zur Verfügung stand und somit ein R_1 -Wert für ein Iodidion verwendet werden mußte. Dessenungeachtet wird die Tendenz der $r_{\text{O-H}}$ -Abstände treffend wiedergegeben.

In der Publikation [76] wurden die Frequenzen entkoppelter ν_{OD} Streckschwingungen isotopenverdünnter Präparate den einzelnen O-H-Abständen zugeordnet. Aus den ν_{OD} -Frequenzen konnten nach Mikenda [91] bzw. Lutz und Jung [92] die O \cdots O-Abstände für die Wasserstoffbrückenbindungen bzw. die H \cdots O- und O-H-Abstände berechnet werden, die in Tabelle 7.6 den experimentell ermittelten Daten gegenübergestellt werden. Sowohl die berechneten O \cdots O- als auch die H \cdots O-Abstände sind geringfügig kleiner als die von der

Neutronenmessung ermittelten Daten. Die berechneten und experimentell bestimmten O-H-Abstände sind im Rahmen der Standardabweichungen identisch.

Tabelle 7.6 Gegenüberstellung der nach Mikenda [91] bzw. Lutz und Jung [92] aus den Wellenzahlen (cm^{-1}) (IR-Daten) der ungekoppelten OD-Streckschwingungen (isotopenverdünnter Präparate) berechneten (calc.) und röntgenographisch [71, 72] bzw. mittels Neutronendaten [73] bestimmten (exp.) Abstände $r_{\text{O}\dots\text{O}}$, $r_{\text{O-H}}$ und $r_{\text{H}\dots\text{O}}$ (pm).

	ν_{OD} (-180 °C)	ν_{OD} (25 °C)	$r_{\text{O}\dots\text{O}}$ (calc.)	$r_{\text{O}\dots\text{O}}$ (exp.)	$r_{\text{H}\dots\text{O}}$ (calc.)	$r_{\text{H}\dots\text{O}}$ (exp.)	$r_{\text{O-H}}$ (calc.)	$r_{\text{O-H}}$ (exp.)
Mg(IO₃)₂·4H₂O								
H ₂ O(I) / H(3)	2480	2485	280,9	286,3(1)	185,8	191,4(2)	96,58	96,8(2)
H ₂ O(II) / H(2)	2475	^b	280,9	283,3(1)	185,8	188,8(2)	96,58	96,1(2)
H ₂ O(I) / H(4)	2425	2439	275,5	278,6(1)	180,1	181,6(1)	97,11	97,5(1)
H ₂ O(II) / H(1)	2412	2420	273,5	272,3(1)	178,0	175,6(1)	97,33	96,9(1)
β-Ni(IO₃)₂·4H₂O								
H ₂ O(I) / H(3)				286,3(4)				
H ₂ O(II) / H(2)	2443	2448	276,5	278,4(4)	181,2		97,00	
H ₂ O(I) / H(4)				276,9(3)				
H ₂ O(II) / H(1)	2378	2388	270,5	268,7(3)	174,8		97,71	
Co(IO₃)₂·4H₂O								
H ₂ O(I) / H(3)	2443	2450 ^a	276,7	283,9(2)	181,4	189,2	96,98	96,8(2)
H ₂ O(II) / H(2)	2430	2432	274,8	279,1(2)	179,3	183,0	97,19	97,1(2)
H ₂ O(I) / H(4)	2379	2389	270,6	278,4(2)	174,9	181,1	97,70	97,8(2)
H ₂ O(II) / H(1)	2379	2389	270,6	268,5(2)	174,9	172,4	97,70	97,0(2)

^a) Schulter ^b) nicht aufgelöst

Tabelle 7.7 Zuordnung der Wellenzahlen der entkoppelten OD-Streckschwingungen zu den korrigierten intramolekularen Bindungsabständen $r_{\text{O-H}}$ ermittelt aus Bindungswerten unter Berücksichtigung von $\text{H}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen in $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

	ν_{OD} (-180 °C)	ν_{OD} (25°C)	$r_{\text{O-H}}$ (s_{ij} mit Iod)
$\text{H}_2\text{O}(\text{I}) / \text{H}(3)$	2443	2450 ^{a)}	97,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{I}) / \text{H}(4)$	2430	2432	97,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{II}) / \text{H}(1)$	2379	2389	99,6
$\text{H}_2\text{O}(\text{II}) / \text{H}(2)$	2379	2389	99,3

^{a)} Schulter

Unter Berücksichtigung der korrigierten experimentell bestimmten intramolekularen O-H-Abstände, ermittelt aus den Bindungswerten unter Berücksichtigung von $\text{H}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen, wird eine von [76] abweichende Zuordnung der OD-Streckschwingungen zu den entsprechenden O-H-Abständen erhalten. Eine neue Zuordnung ist in Tabelle 7.7 wiedergegeben. Um eine exakte Zuordnung der entkoppelten Streck-schwingungen angeben zu können, müssen Raman-Einkristallmessungen durchgeführt werden.

Beim Vergleich der Gitterkonstanten der isotypen Iodhydrate in Abhängigkeit von den Shannonionenradien [46] fällt auf, daß sie sich nicht in allen drei Raumrichtungen gleich auswirken. Während für die Gitterkonstanten a und c eine lineare Zunahme ausgehend von Ni- über Mg- bis zur Co-Verbindung beobachtet werden kann, ist die Gitterkonstante b für die Ni- und Co-Verbindung annähernd gleich, währenddessen die Mg-Verbindung eine deutliche Vergrößerung aufweist (siehe Abb. 7.5). Um die Ursache dafür zu verstehen muß die unmittelbare Umgebung der M^{II} -Atome bzw. der Sauerstoffatome O(3), O(4) und O(5) betrachtet werden. Die sperrigen IO_3^- -Baueinheiten sind im Rahmen der Standardabweichungen bei den isotypen Iodhydraten gleich (siehe Tabelle 7.8). Die Bindungen zu den M^{II} -Atomen erfolgt dabei über die O(3)-Atome, wobei die Bindungsabstände $\text{M}^{\text{II}}\text{-O}(3)$ mit den steigenden Shannonradien zunehmen.

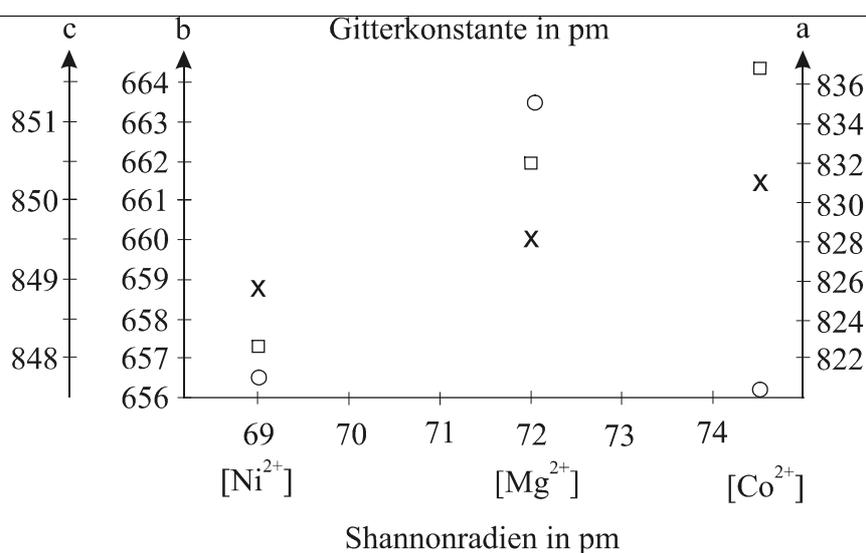


Abbildung 7.5 Änderung der Gitterkonstanten a, b, c in Abhängigkeit der Shannonionenradien [46] der isotypen Iodathydrate $\text{M}^{\text{II}}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}$): Gitterkonstante a - □, b - O und c - X.

Tabelle 7.8 Ausgewählte Atomabstände (pm) der isotypen Iodathydrate $\text{M}^{\text{II}}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}$) (Standardabweichungen in Klammern).

	Ni [x2]	Mg [x4]	Co
I-O(1)	181,3(2)*	181,1(1)	181,5(1)
I-O(2)	179,1(3)	179,2(1)	179,6(1)
I-O(3)	181,7(2)*	181,2(1)	182,0(1)
$\text{M}^{\text{II}}\text{-O}(3)$	206,8(3)*	209,1(1)	210,6(1)
$\text{M}^{\text{II}}\text{-O}(4)$	207,9(3)*	209,7(1)	215,0(1)
$\text{M}^{\text{II}}\text{-O}(5)$	200,5(3)*	202,1(1)	202,8(1)

* In der Publikation [71] sind O(1) und O(3) sowie O(4) und O(5) vertauscht.

Diese Beobachtung läßt sich nicht auf die Abstände $\text{M}^{\text{II}}\text{-O}(5)$ übertragen, da diese keine signifikante Änderung in Abhängigkeit vom Ionenradius erkennen lassen. Die Erklärung hierfür liegt in der sterischen Hinderung der $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ Moleküle, deren Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Sauerstoffatomen der Iodatgruppe ausgebildet werden. Durch die Zunahme der M^{II} -Radien nähert sich die Iodatgruppe den $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ Molekülen an. Dies bedingt zum einen eine Verstärkung der Wasserstoffbrückenbindungen von 175,6(1) pm und 188,8(2) pm für die $\text{H}(1)\cdots\text{O}(3)$ bzw. $\text{H}(2)\cdots\text{O}(2)$ -Bindungen bei $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf 172,4 pm und 183,0 pm der gleichen Bindungen bei $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und zum anderen zu einer Verringerung des Platzbedarfs der $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ Moleküle. Somit ist es nicht möglich, daß die $\text{M}^{\text{II}}\text{-O}(5)$ -Bindungen mit steigenden Ionenradien größer werden. Die $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ Moleküle, die mit den $\text{M}^{\text{II}}\text{-O}(4)$ -Abständen den größten Einfluß in Abhängigkeit von den Ionenradien erkennen lassen, können diese Erweiterung des Abstandes nur mitmachen, da sie in den Raum zwischen den Schichten ausweichen können.

8. Saure Periodate

Die Salze der Periodsäure stellen eine außerordentlich variantenreiche Verbindungsklasse dar. Die Ursache hierfür liegt zum einen in den verschiedenen Möglichkeiten die Protonen der Periodsäure durch Metallkationen auszutauschen, wodurch unterschiedliche Reihen von sauren Periodaten entstehen und zum anderen durch die Möglichkeit der Koordination von IO_6 -Oktaedern über gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen, wodurch mehrkernige IO_6 -Polyeder der Periodate entstehen. Von der letztgenannten Gruppe wird im Kapitel 8.1 ein zweikerniges Periodat mit der Formel $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Einige Eigenschaften dieser Verbindung sind ebenfalls in diesem Kapitel wiedergegeben, das auf eine Veröffentlichung [93] basiert, die hier in ungekürzter Form wiedergegeben wird. Aus Gründen der Vollständigkeit, wurde das Kapitel durch die Tabelle 8.1.2a ergänzt, welche die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter enthält. Weiterhin sind am Ende noch Ergänzungen in den Kapiteln 8.1.4.5 und 8.1.4.6 beigelegt, in denen die Raman-aktiven und IR-aktiven Schwingungsformen der $\text{I}_2\text{O}_{10}^{6-}$ -Anionen graphisch gezeigt werden sowie die mittels Pulveraufnahmen ermittelten Netzebenenabstände aufgeführt sind.

In der Vergangenheit sind hauptsächlich die ersten beiden Reihen der sauren Periodate $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Be}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$, [94, 95]) und $\text{M}^{\text{I}}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{NH}_4^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+$ [96-98]) bzw. $\text{M}^{\text{II}}\text{H}_3\text{IO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ [99-103]) Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, wobei allerdings nur für wenige Verbindungen röntgenographische Daten vorlagen. So wurde von Näsänen et al. [104-106] das System $\text{CuO} - \text{I}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ untersucht, wobei vollkommen auf röntgenographische Methoden verzichtet wurde. Erst 1981 wurden die bisher nur unzureichend untersuchten Kupferperiodate von Näsänen et al. [104] wieder aufgegriffen und es gelang von der Verbindung $\text{Cu}_2\text{HIO}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe von Röntgenpulverdaten die Struktur zu bestimmen. Botova [108] untersuchte mittels IR- und Raman-Spektren die Verbindung $\text{CuH}_3\text{IO}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$ sowohl bei Raum- und bei Tieftemperatur. Anhand der Spektren konnte zwar die Verbindung als ein saures Periodat charakterisiert werden, aber es war keine eindeutige Zuordnung möglich, um welche Art von Periodat es sich handelte. Weiterhin konnte auch keine konkrete Angabe über die Anzahl der Kristallwassermoleküle gemacht werden. In den isotonenverdünnten Proben konnten drei O-D-Streckschwingungen beobachtet werden. Um aber eine

eindeutige Zuordnung dieser Streckschwingungen vornehmen zu können, ist die Kenntnis der Wasserstofflagen bzw. die genauen O-O-Abstände erforderlich. Um all diese Fragen klären zu können und somit das Wissen der Strukturchemie saurer Periodate zu erweitern, war es notwendig, Einkristallstrukturuntersuchungen an dem sauren Periodat des Kupfers durchzuführen. Über die Ergebnisse wird im Kapitel 8.2 berichtet, welche ebenfalls auf eine Veröffentlichung basieren [109].

8.1 Kristallstruktur, Infrarot- und Ramanspektren sowie thermische Zersetzung von Magnesiumtetrahydrogendimesoperiodat, $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Crystal Structure, Infrared and Raman Spectra and Thermal Decomposition of Magnesium Tetrahydrogen Dimesoperiodate, $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

R. Nagel^a, M. Botova^b, G. Pracht^a, E. Suchanek^a, M. Maneva^{b,†}, H.D. Lutz^{a,*}

^aAnorganische Chemie I, Universität Siegen, D-57068 Siegen, Germany

^bUniversität für Chemische Technologie und Metallurgie,

Abteilung für Anorganische Chemie, BG-1756 Sofia, Bulgarien

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H.D. Lutz.

Fax: 0271/7402555, E-Mail: lutz@chemie.uni-siegen.de

Herrn Prof. Dr. Ch. Balarew zum 65. Geburtstag gewidmet

Magnesium periodate hydrate; Zinc periodate hydrate; Dimesoperiodate ions; Crystal structure; Infrared, DRIFT, and Raman spectra.

Crystal structure, infrared and Raman spectra, and the results of thermal analyses of the hitherto wrongly as $\text{Mg}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{IO}_4)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ described dimesoperiodate $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and of the isostructural zinc compound are presented. The compounds crystallize in the monoclinic space group P2_1 ($Z = 2$) with $a = 1071.0(2)$, $b = 547.0(1)$, $c = 1194.9(2)$ pm, and $\beta = 112.58(3)^\circ$ and $a = 1073.3(3)$, $b = 545.3(2)$, $c = 1188.3(5)$ pm, and $\beta = 112.52(3)^\circ$, respectively. The structure, which was refined from X-ray single crystal data of the magnesium compound ($R_1 = 2.72\%$, 3824 independent reflections), is built up from isolated distorted $M(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ octahedra and dimesoperiodate ions $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ connected by a network of hydrogen bonds formed by the $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ ions and six crystallographically different hydrate H_2O molecules. The strength of the hydrogen bonds ranges from unusually weak bonds corresponding to uncoupled (isotopically dilute samples) OD stretching modes of $> 2600\text{ cm}^{-1}$ and very strong ones ($\nu_{\text{OD}}: < 2200\text{ cm}^{-1}$). The IO stretching modes of the trans-configured $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ ions are assigned to terminal I-O groups (816 cm^{-1}), I-OH groups (746 and 762 cm^{-1}) and bridging I-O groups (618 and 647 cm^{-1}). On heating,

$\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ undergoes dehydration in the range of 373 – 485 K (Differential Scanning Calorimetry) to two different polymorphs of magnesium metaperiodate ($\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-} \rightarrow 2\text{IO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$). Anhydrous $\text{Mg}(\text{IO}_4)_2$ is instable. Above 423 K (high-temperature Raman data), it decomposes to magnesium iodates.

† Frau Prof. M. Maneva ist am 24.05.1999 nach schwerer Krankheit verstorben.

8.1.1 Einleitung

Im System $\text{MgO} - \text{I}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ wurden von Drátovský et al. [110] und Siebert [111] zwei Salze der Periodsäure beschrieben. Von diesen Verbindungen konnte inzwischen $\text{MgH}_3\text{IO}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ strukturell und schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden [99, 102], während die Konstitution des als $\text{Mg}(\text{IO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ beschriebenen Hydrats bislang nicht bekannt war. Aufgrund der Schwingungsspektren [95] stand jedoch fest, dass diese Verbindung kein Metaperiodat ist, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach ein saures Orthoperiodat der Zusammensetzung $\text{Mg}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Eine vollständige Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden, insbesondere der IO-Streck- und IO-Deformationsschwingungen, war jedoch nicht möglich [95].

Das Vorliegen von Tetrahydrogenorthoperiodationen wurde aufgrund der IR-Spektren in einigen Alkalimetallperiodaten angenommen [112], konnte jedoch bislang nur für die Verbindung $\text{LiH}_4\text{IO}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$ bestätigt werden [113, 114]. Wir versuchten daher Einkristalle der obengenannten Magnesiumverbindung, die sich schließlich als Tetrahydrogendimesoperiodat, $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mit dimeren Periodationen als Anionen erwies, darzustellen und ihre Kristallstruktur mittels röntgenographischer Methoden zu bestimmen. Ferner sollten die IR-, FIR-, DRIFT-(Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform) und Ramanspektren registriert und zugeordnet und die bei der thermischen Zersetzung gebildeten Phasen charakterisiert werden.

Dimesoperiodate mit den Anionen $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ und $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ wurden bei einigen Alkalimetallsalzen beschrieben, wie z. B. $\text{K}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [115], $\text{Ag}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}$ [116], Natriumdimesoperiodathydrat mit $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ -Anionen [116, 117] sowie $\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$ [118]. Kurz vor Fertigstellung des Manuskripts haben wir eine zu $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ isotype Zinkverbindung gefunden.

8.1.2 Experimentelles

Kristalle und polykristalline Präparate von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden bei Raumtemperatur durch Kristallisation einer 30 %igen Lösung von Orthoperiodsäure und basischem Magnesiumcarbonat ($\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2$) im molaren Verhältnis 4:1 dargestellt. Teildeuterte Präparate wurden aus $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen erhalten. Die Darstellung von $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erfolgte analog unter Verwendung von ZnCO_3 .

Die Aufnahme der IR- und FIR-Spektren (90 und 295 K) erfolgte mit den Fourier-Transform-Interferometern Bruker IFS 25 und IFS 113v (Nujol, CaF_2 - und Polyethylen-Platten), die der Raman-Spektren (90 und 295 K) mit dem Fourier-Transform-Ramanspektrometer RFS 100/S der Fa. Bruker (180°-Meßanordnung, Nd:YAG-Laser 1064 nm). Für die IR-Tieftemperaturmessungen wurde die variable Temperaturzelle P/N 21.500 der Firma Graseby Specac verwendet, für die Raman-Tieftemperaturmessungen die Tieftemperatur-Meßzelle R 495 mit Temperaturregler I0454 der Fa. Bruker. Einzelheiten siehe [119]. DRIFT-Spektren wurden mit der DRIFT-Einheit „the collector“ der Fa. Barnes unter Verwendung von PbF_2 als Verdünnungsmatrix [120] aufgenommen. KBr- und CsI-Preßlinge oder Nujolverreibungen auf KBr- oder CsI-Fenstern konnten nicht zur Probenpräparation verwendet werden, weil die hier untersuchten Verbindungen, wie Hydrate anderer saurer Periodate, mit Alkalihalogeniden unter Bildung der entsprechenden Metaperiodate $\text{M}^{\text{I}}\text{IO}_4$ reagieren [121].

Die thermoanalytischen Messungen wurden mit dem Thermoanalyser MOM-OD-102 der Firma Paulink-Paulik-Erdey, vorgenommen (Probenmenge 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min, Temperaturintervall: 25-900 °C, Referenz: Al_2O_3). Die Anfertigung der Ramanheizaufnahmen erfolgte in Schritten von 10 K und jeweils 15 min Temperzeit wie in [119] beschrieben.

Die Röntgen-Einkristallmessungen erfolgten auf einem Enraf-Nonius CAD4-Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung in $\omega/2\theta$ -Abtastung bis $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und empirisch (ψ -scans) für Absorptionseffekte sowie hinsichtlich der partiellen Zersetzung des Kristalls während der Messung (bis 20 %) mit dem Programm MolEN [122] korrigiert. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome

mit den Programmen NRCVAX [16] und SHELXL93 [17] ermittelt bzw. verfeinert.

8.1.3 Ergebnisse

8.1.3.1 Kristallstruktur von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Titelverbindung sowie das isotype Zinkperiodat kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (No. 4) ($Z = 2$) mit den Gitterkonstanten $a = 1071,0(2)$, $b = 547,0(1)$, $c = 1194,9(2)$ pm und $\beta = 112,58(3)^\circ$ ($\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bzw. $a = 1073,3(3)$, $b = 545,3(2)$, $c = 1188,3(5)$ pm und $\beta = 112,52(3)^\circ$ ($\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Die Netzebenenabstände d werden dem JCPDS-Data-File zur Verfügung gestellt.

Bei dem vermessenen Kristall der Magnesiumverbindung handelte es sich um einen meroedrischen Zwilling des Typs 1 [123]. Die Kristallstruktur des noch nicht bekannten Strukturtyps wurde, wie oben beschrieben, gelöst und auf der Basis von 3824 symmetrieunabhängigen Reflexen ($I > 2 \sigma_I$) bis zu $R1 = 2,72\%$ sowie $wR2 = 7,90\%$ verfeinert. Weitere Daten der Strukturbestimmung enthält Tab. 8.1.1¹. Die erhaltenen Atomparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tab. 8.1.2 und Tab. 8.1.2a, Atomabstände und Winkel in Tab. 8.1.3 zusammengestellt. Einen Ausschnitt der Struktur zeigt Abb. 8.1.1, die Koordination der Dimesoperiodationen sowie der Magnesiumionen ist in Abb. 8.1.2 und 8.1.3 dargestellt.

¹ Weitere Angaben zur Struktur können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-410244, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 8.1.1 Kristalldaten und Daten der Strukturverfeinerung von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
Formeleinheiten pro EZ	2
Gitterkonstanten (pm, °) ^{a)}	a = 1071,0(2) b = 547,0(1) c = 1194,9(2) β = 112,58(3)
Zellvolumen (pm ³)	646,4(2)·10 ⁶
Molmasse (g/mol)	550,24
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	2,827
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	4,999
F(000)	524
Kristallabmessungen (mm ³)	0,26×0,14×0,04
Meßtemperatur T(K)	293(2)
Meßmethode	$\omega/2\theta$ -Scan
Meßbereich 2θ	3,70-70
Meßbereich h k l	-17 ≤ h ≤ 15, -6 ≤ k ≤ 8, -14 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	6386
Beobachtete Reflexe ($I > 2 \sigma_I$)	4065
Unabhängige Reflexe	3824
Verfeinerte Parameter	174
Verhältnis der Zwillingsindividuen	0,62(1)
R_1, wR_2 (%) ($I > 2 \sigma_I$)	2,72, 7,90
R_1, wR_2 (%) (alle Daten)	2,85, 8,05
„Goodness-of-fit“ (F^2)	1,053
Extinktionskoeffizient	0,0133(8)
Max. Restelektronendichten (e/10 ⁶ pm ³)	+2,418, -1,414

^{a)}Röntgen-Guinierdaten

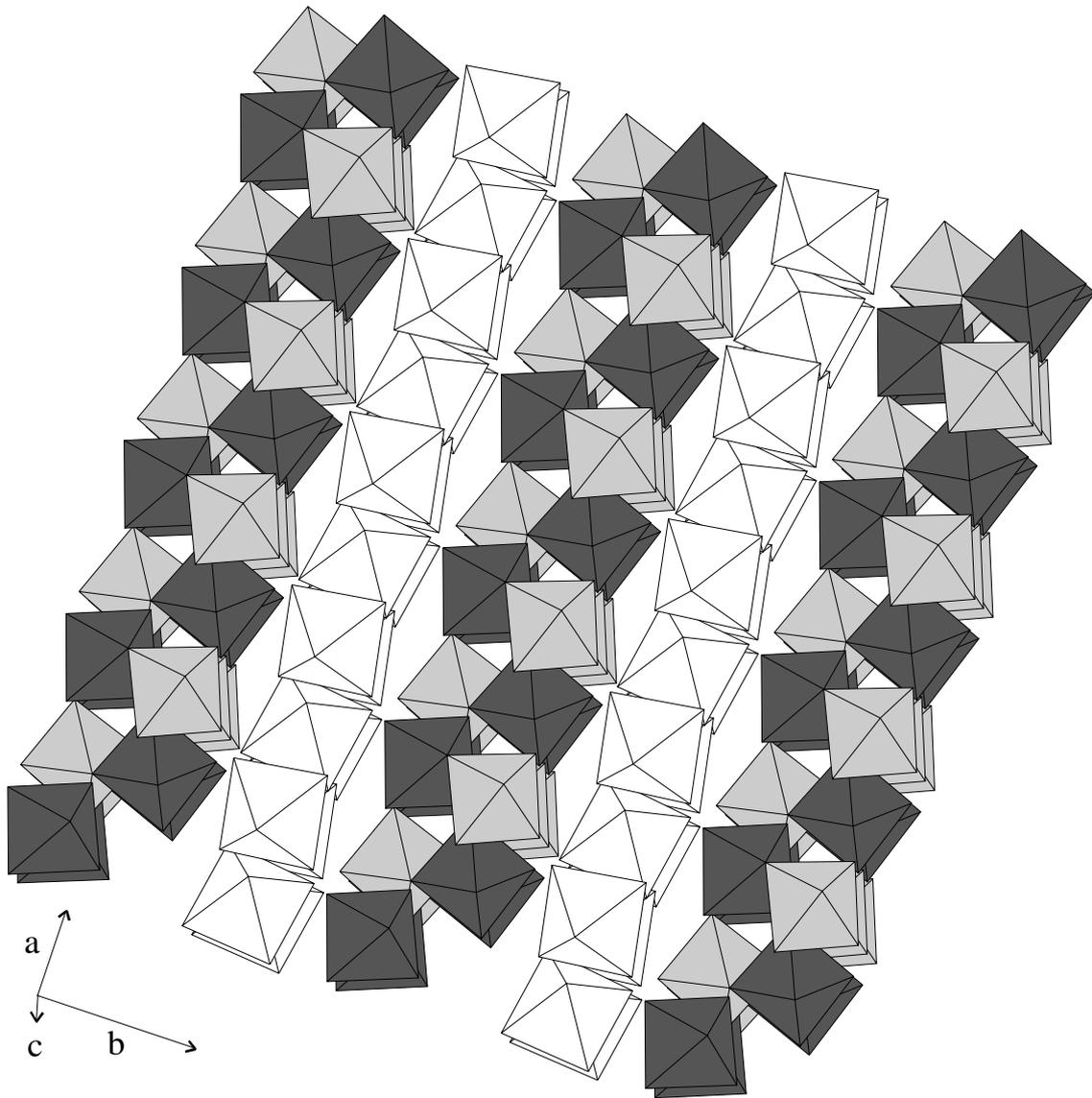


Abbildung 8.1.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Oktaeder: hell, $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Doppeloktaeder: dunkel (I(2)) bzw. hellgrau (I(1)) unterlegt).

Tabelle 8.1.2 Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \times 10^4$) von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; U_{eq} ist definiert $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^*$.

	x	y	z	U_{eq}
I(1)	0,8803(1)	0,0014(1)	0,1271(1)	0,016(1)
I(2)	1,1197(1)	0,0697(1)	0,3730(1)	0,015(1)
Mg(1)	1,5002(2)	0,0388(9)	0,7493(2)	0,019(1)
O(1)	0,7196(3)	-0,1280(15)	0,0991(3)	0,023(1)
O(2)	0,8116(4)	0,3039(15)	0,1522(3)	0,028(1)
O(3)	0,9520(4)	-0,3096(13)	0,1183(3)	0,025(1)
O(4)	1,1404(4)	-0,0113(20)	0,5280(3)	0,028(1)
O(5)	1,1922(4)	-0,2367(10)	0,3503(4)	0,023(1)
O(6)	1,0451(4)	0,3884(11)	0,3837(4)	0,026(1)
O(7)	0,8697(3)	0,0847(16)	-0,0196(3)	0,019(1)
O(8)	1,2785(3)	0,2188(14)	0,3988(3)	0,021(1)
O(9)	1,0639(3)	0,1419(11)	0,1991(3)	0,015(1)
O(10)	0,9375(3)	-0,0578(12)	0,3056(3)	0,019(1)
O(11)	1,3331(4)	0,2608(14)	0,7078(3)	0,022(1)
O(12)	1,5232(4)	0,1783(21)	0,5976(4)	0,038(2)
O(13)	1,4737(4)	-0,0829(20)	0,9017(3)	0,032(1)
O(14)	1,3800(4)	-0,2379(17)	0,6457(4)	0,030(1)
O(15)	1,6678(3)	-0,1856(15)	0,7943(3)	0,025(1)
O(16)	1,6200(4)	0,3301(20)	0,8536(4)	0,033(1)

Die Schichtenstruktur von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist aus isolierten, verzerrt oktaedrischen $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - und dimeren $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen aufgebaut, die durch ein dichtes Netzwerk von Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden (s. Abb. 8.1.2 und 8.1.3). Die Dimesoperiodationen bestehen aus kantenverknüpften, kristallographisch nicht äquivalenten IO_6 -Oktaedern (s. Abb. 8.1.2). Die I-O-Abstände der Brücken-Sauerstoffatome variieren von 193,3(4) - 200,6(3) pm, die der terminalen Sauerstoffatome von 177,0(5) - 183,2(4) pm und die der IOH-Gruppen von 188,1(7) - 193,2(6) pm. Die Wasserstofflagen konnten nicht verfeinert werden. Aufgrund der ermittelten Bindungsabstände werden die Wasserstoffatome den axialen Positionen O(2), O(3), O(5) und O(6) zugeordnet. Die Mg-O-Abstände zu den 6 kristallographisch nicht äquivalenten Aqualiganden

der $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen variieren zwischen 205,7(5) und 212,4(9) pm, die Winkel der Oktaederbaueinheit zwischen 87,5(3) und 93,7(3) $^\circ$ (s. Tab. 8.1.3).

Tabelle 8.1.2a Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^2$) von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die U_{ij} sind definiert nach $T = \exp [-2\pi^2(h^2a^2U_{11}+\dots+2hka*b*U_{12}+\dots)]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	1,2(1)	1,8(1)	1,6(1)	0,1(1)	0,5(1)	-0,1(1)
I(2)	1,2(1)	1,7(1)	1,5(1)	0,2(1)	0,4(1)	-0,2(1)
Mg(1)	1,6(1)	2,2(1)	1,8(1)	0,2(1)	0,5(1)	0,3(1)
O(1)	1,1(1)	2,8(3)	2,5(2)	0,7(2)	0,4(1)	-0,3(2)
O(2)	1,5(1)	4,2(3)	2,8(2)	0,4(3)	0,8(1)	0,3(2)
O(3)	2,8(2)	2,2(2)	3,4(2)	-0,6(3)	2,3(2)	0,0(3)
O(4)	2,2(2)	4,3(4)	1,6(1)	0,4(2)	0,3(1)	-0,8(3)
O(5)	2,4(2)	0,5(1)	4,1(2)	0,3(2)	1,4(2)	0,5(2)
O(6)	3,2(2)	1,0(2)	3,9(2)	0,0(2)	1,6(2)	0,0(2)
O(7)	1,4(1)	3,0(3)	1,2(1)	0,3(2)	0,4(1)	-0,3(2)
O(8)	1,7(1)	2,8(3)	1,7(1)	-0,2(2)	0,6(1)	-0,8(2)
O(9)	1,2(1)	1,8(2)	1,4(1)	0,3(2)	0,3(1)	-0,1(2)
O(10)	1,6(1)	2,3(2)	1,8(1)	-0,2(2)	0,8(1)	-0,7(2)
O(11)	2,1(2)	2,5(3)	1,7(1)	0,1(2)	0,3(1)	0,0(3)
O(12)	2,5(2)	6,1(5)	3,1(2)	1,4(3)	1,4(2)	0,2(3)
O(13)	2,3(2)	4,8(4)	2,4(2)	1,3(3)	0,7(1)	0,3(3)
O(14)	3,1(2)	1,4(2)	3,2(2)	0,6(2)	-0,3(2)	-0,3(2)
O(15)	1,5(1)	3,3(3)	2,8(2)	-0,2(3)	1,0(1)	0,9(3)
O(16)	2,4(2)	3,3(4)	3,3(2)	-0,5(3)	0,2(2)	0,0(2)

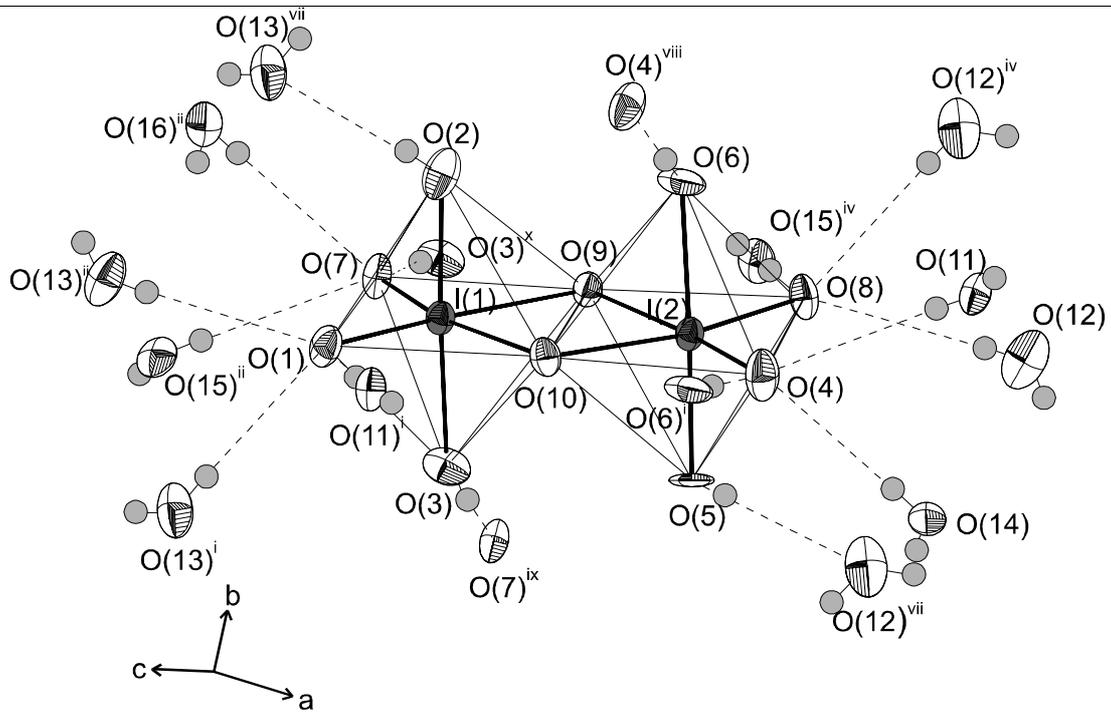


Abbildung 8.1.2 $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Doppeloktaeder und umgebende H_2O -Moleküle (Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schweratome 50 %; -----: Wasserstoffbrücken).

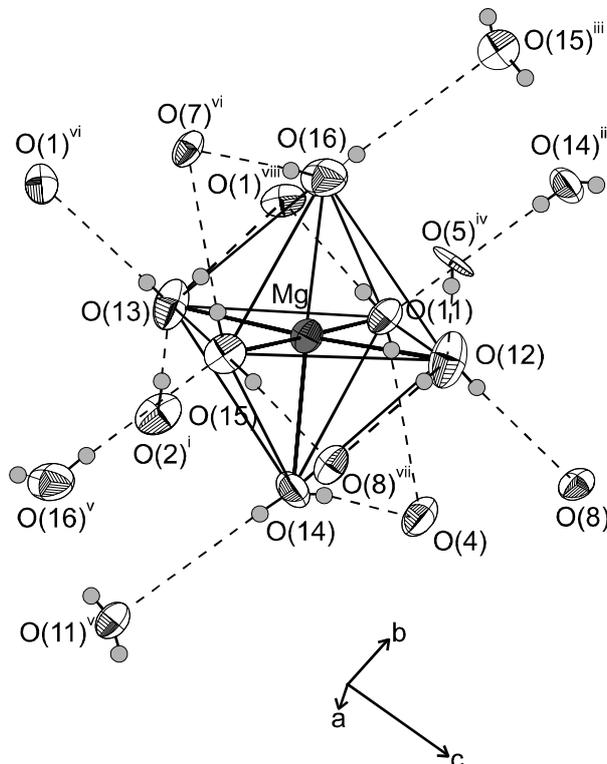


Abbildung 8.1.3 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Oktaeder einschließlich Wasserstoffbrücken der an Magnesium gebundenen H_2O -Moleküle (weitere Erklärungen siehe Abb. 8.1.2).

Tabelle 8.1.3 Ausgewählte Atomabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Symmetrieoperationen:

i: $-x+1, y-1/2, -z+1$	ii: $x-1, y, z-1$	iii: $x, y+1, z$
iv: $-x+3, y+1/2, -z+1$	v: $x, y-1, z$	vi: $x+1, y, z+1$
vii: $-x+3, y-1/2, -z+1$	viii: $-x+2, y+1/2, -z+1$	ix: $-x+2, y-1/2, -z$
x: $-x+2, y+1/2, -z$	xi: $-x+3, y-1/2, -z+2$	xii: $-x+3, y+1/2, -z+2$

MgO_6 -Oktaeder:

Mg - O(13)	205,7(5)	O(14) - Mg - O(12)	90,1(3)
Mg - O(11)	205,9(6)	O(13) - Mg - O(15)	88,8(3)
Mg - O(14)	206,4(8)	O(11) - Mg - O(15)	178,9(2)
Mg - O(12)	206,6(6)	O(14) - Mg - O(15)	90,0(3)
Mg - O(15)	206,8(6)	O(12) - Mg - O(15)	93,7(3)
Mg - O(16)	212,4(9)	O(13) - Mg - O(16)	88,9(3)
O(13) - Mg - O(11)	90,1(2)	O(11) - Mg - O(16)	88,4(3)
O(13) - Mg - O(14)	91,6(3)	O(14) - Mg - O(16)	178,5(4)
O(11) - Mg - O(14)	90,2(3)	O(12) - Mg - O(16)	89,4(4)
O(13) - Mg - O(12)	177,1(6)	O(15) - Mg - O(16)	91,4(3)
O(11) - Mg - O(12)	87,5(3)		

I_2O_{10} -Doppeloktaeder:

I(1) - O(1)	177,0(5)	O(7) - I(1) - O(2)	92,9(3)
I(1) - O(7)	177,3(4)	O(1) - I(1) - O(3)	90,9(3)
I(1) - O(2)	188,1(7)	O(7) - I(1) - O(3)	92,8(3)
I(1) - O(3)	188,6(6)	O(2) - I(1) - O(3)	174,2(2)
I(1) - O(9)	197,4(4)	O(1) - I(1) - O(9)	166,3(2)
I(1) - O(10)	200,6(3)	O(7) - I(1) - O(9)	90,3(2)
I(1) - I(2)	309,2(1)	O(2) - I(1) - O(9)	88,5(2)
I(2) - O(8)	180,3(5)	O(3) - I(1) - O(9)	91,0(2)
I(2) - O(4)	183,2(4)	O(1) - I(1) - O(10)	90,8(2)
I(2) - O(5)	191,0(5)	O(7) - I(1) - O(10)	166,0(2)
I(2) - O(10)	193,3(4)	O(2) - I(1) - O(10)	87,2(2)
I(2) - O(6)	194,2(6)	O(3) - I(1) - O(10)	87,1(2)
I(2) - O(9)	196,9(3)	O(9) - I(1) - O(10)	75,7(1)
O(1)-I(1)-I(2)	128,25(12)	O(8) - I(2) - O(4)	101,3(2)

O(7)-I(1)-I(2)	128,58(14)	O(8) - I(2) - O(5)	90,7(2)
O(2)-I(1)-I(2)	88,54(12)	O(4) - I(2) - O(5)	91,9(3)
O(3)-I(1)-I(2)	87,46(13)	O(8) - I(2) - O(10)	165,9(2)
O(9)-I(1)-I(2)	38,31(10)	O(4) - I(2) - O(10)	92,6(2)
O(10)-I(1)-I(2)	37,46(11)	O(5) - I(2) - O(10)	91,4(2)
O(8)-I(2)-I(1)	126,92(11)	O(8) - I(2) - O(6)	88,1(3)
O(4)-I(2)-I(1)	131,7(2)	O(4) - I(2) - O(6)	92,5(3)
O(5)-I(2)-I(1)	89,58(12)	O(5) - I(2) - O(6)	175,6(2)
O(10)-I(2)-I(1)	39,13(11)	O(10) - I(2) - O(6)	88,7(2)
O(6)-I(2)-I(1)	87,66(13)	O(8) - I(2) - O(9)	88,5(2)
O(9)-I(2)-I(1)	38,42(12)	O(4) - I(2) - O(9)	170,0(2)
I(2)-O(9)-I(1)	103,3(2)	O(5) - I(2) - O(9)	90,1(2)
I(2)-O(10)-I(1)	103,4(2)	O(10) - I(2) - O(9)	77,5(1)
O(1) - I(1) - O(7)	103,2(2)	O(6) - I(2) - O(9)	85,6(2)
O(1) - I(1) - O(2)	88,3(3)		

interionische O···O-Abstände:

O(1)-O(13) ⁱⁱ	279,1(5)	O(7)-O(16) ⁱⁱ	285,2(8)
O(1)-O(13) ⁱ	323,4(11)	O(8)-O(12)	278,9(6)
O(2)-O(13)	293,7(6)	O(8)-O(12) ^{iv}	328,1(12)
O(2)-O(16) ⁱⁱ	336,8(6)	O(8)-O(15) ^{iv}	263,7(5)
O(4)-O(11)	277,2(8)	O(9)-O(15) ^{iv}	299,7(5)
O(4)-O(14)	270,7(8)	O(10)-O(11) ⁱ	300,9(6)
O(5)-O(12) ^{vii}	290,5(6)	O(11)-O(14) ⁱⁱⁱ	293,4(11)
O(5)-O(14)	332,4(6)	O(15)-O(16) ^v	283,8(13)
O(7)-O(15) ⁱⁱ	284,8(8)		

8.1.3.2 IR- und Ramanspektren

IR- und Ramanspektren von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sowie von teildeutierten Präparaten im Bereich der inneren Schwingungen der $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen und Librationen der Kristallwassermoleküle zeigen die Abb. 8.1.4 und 8.1.5, die Spektren im Bereich der OH- und OD-Streckschwingungen der H_2O -Moleküle und $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen Abb. 8.1.6 und 8.1.7. Aus den unter Experimentelles genannten Gründen konnten im Bereich von 700 und 1700 cm^{-1} keine IR-Absorptionsspektren erhalten werden. Die stattdessen registrierten DRIFT-Spektren zeigt Abb. 8.1.8.

Aufgrund der sechs kristallographisch verschiedenen Kristallwassermoleküle und der vier verschiedenen OH-Gruppen der $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen sind die Infrarot- und Ramanspektren im Bereich der OH- und OD-Streckschwingungen sowie der Deformationsschwingungen und Librationen der Kristallwassermoleküle sehr bandenreich, so dass eine Zuordnung im einzelnen, auch wegen der zahlreichen Bandenüberlappungen, nicht möglich ist. Dies gilt z. T. auch für die OH- und OD-Streckschwingungen matrixisolierter HDO-Moleküle in den Spektren isotopenverdünnter Präparate. Von den zu erwartenden zwölf OH- bzw. OD-Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle und den vier OH- bzw. OD-Streckschwingungen der $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen können im Bereich von $2100 - 2700\text{ cm}^{-1}$ bis zu elf ungekoppelte OD-Streckschwingungen beobachtet werden (s. Abb. 8.1.6 und 8.1.7). Man kann daraus schließen, dass in der Titelverbindung Wasserstoffbrücken von sehr unterschiedlicher Stärke gebildet werden. Tab. 8.1.4 zeigt eine tentative Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden zu den entsprechenden O-O-Wasserstoffbrückenabständen. Die OD-Streckschwingungen $> 2600\text{ cm}^{-1}$ entsprechenden Wasserstoffbrücken sind für $\text{HOH}\cdots\text{OH}_2$ -Brücken ungewöhnlich schwach.

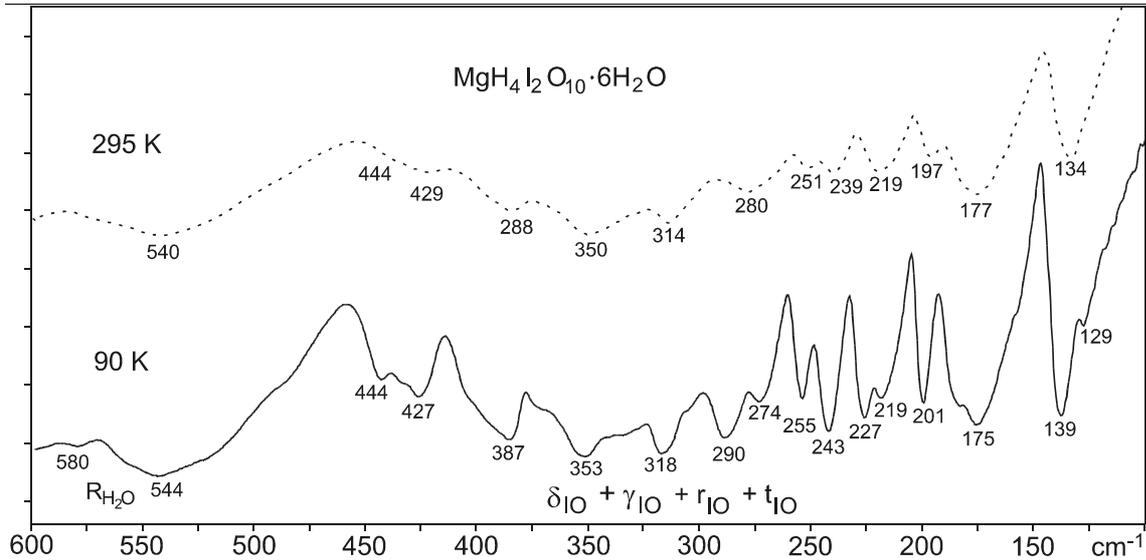


Abbildung 8.1.4 IR-Absorptionsspektren von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Bereich von $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ bei 90 (—) und 295 K (---) (Nujol, Polyethylen-Platten) ($R_{\text{H}_2\text{O}}$: Librationen der H_2O -Moleküle, δ_{IO} , γ_{IO} , r_{IO} , t_{IO} : Deformationsschwingungen sowie wagging-, rocking- und twisting-Schwingungen der $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen (siehe Seite 111 u. 112) (s. Tab. 8.1.5).

Tabelle 8.1.4 Wasserstoffbrücken in $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Abstände $r_{\text{O}\dots\text{O}}$ (pm) und Wellenzahlen der Streckschwingungen ν_{OD} (cm^{-1} , 90 K) matrixisolierter HDO-Moleküle und $\text{H}_3\text{DI}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen, Zuordnung nicht gesichert).

	$r_{\text{O}\dots\text{O}}$	ν_{OD}		$r_{\text{O}\dots\text{O}}$	ν_{OD}
H ₂ O-Moleküle					
O(15)···O(8)	263,7	2223	O(13)···O(1)	323,4	2609
O(11)···O(1)	264,8	2244	O(12)···O(8)	328,1	2638
O(14)···O(4)	270,7	2395			
O(11)···O(4)	277,2	2417			
O(12)···O(8)	278,9	2465	H ₄ I ₂ O ₁₀ ²⁻ -Ionen		
O(13)···O(1)	279,2	2470	O(6)···O(4)	264,2	2167
O(16)···O(15)	283,9	2515	O(3)···O(7)	266,4	2273
O(15)···O(7)	284,8	2513	O(5)···O(12)	290,5	2585
O(16)···O(7)	285,3	2523	O(2)···O(13)	293,7	2523
O(14)···O(11)	293,4	2585			

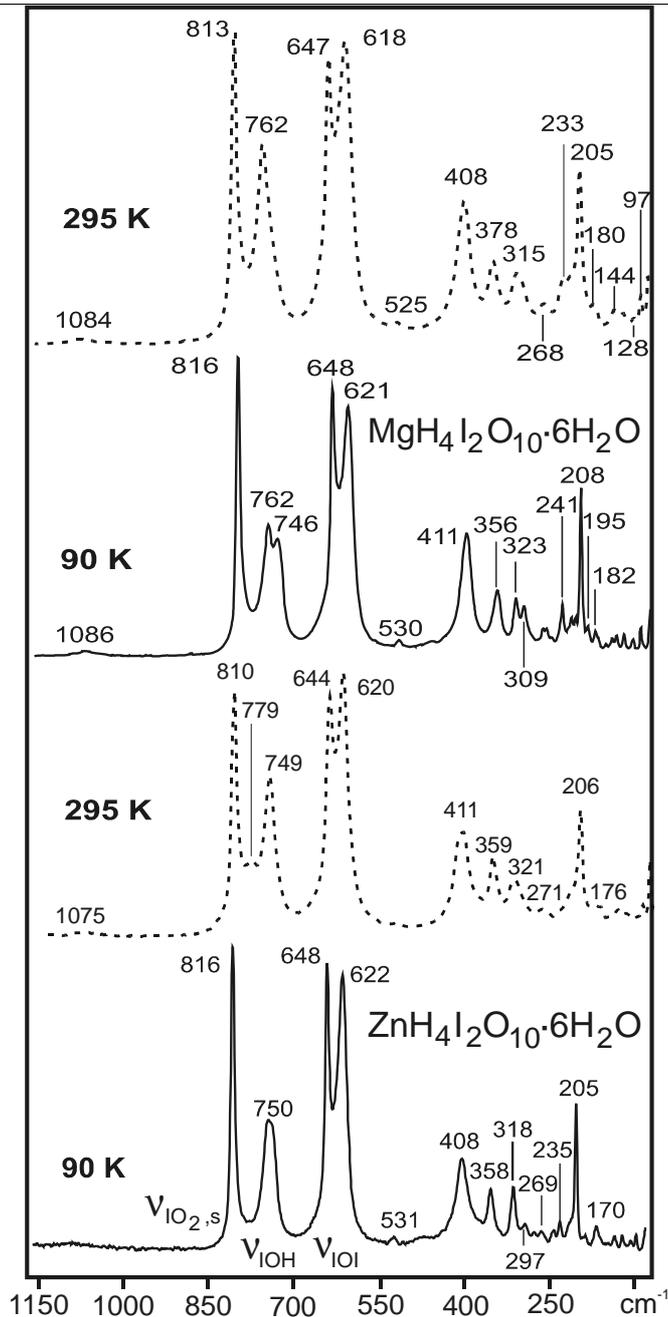


Abbildung 8.1.5 Ramanspektren von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 1300-150 cm^{-1} bei 90 und 295 K ($\nu_{\text{IO}_2,s}$; symmetrische IO-Streckschwingungen der terminalen Sauerstoffatome; ν_{IOH} : IO-Streckschwingungen der IOH-Gruppen; ν_{IOI} : IO-Streckschwingungen der Brückensauerstoffatome; weitere Erklärungen s. Abb. 8.1.4).

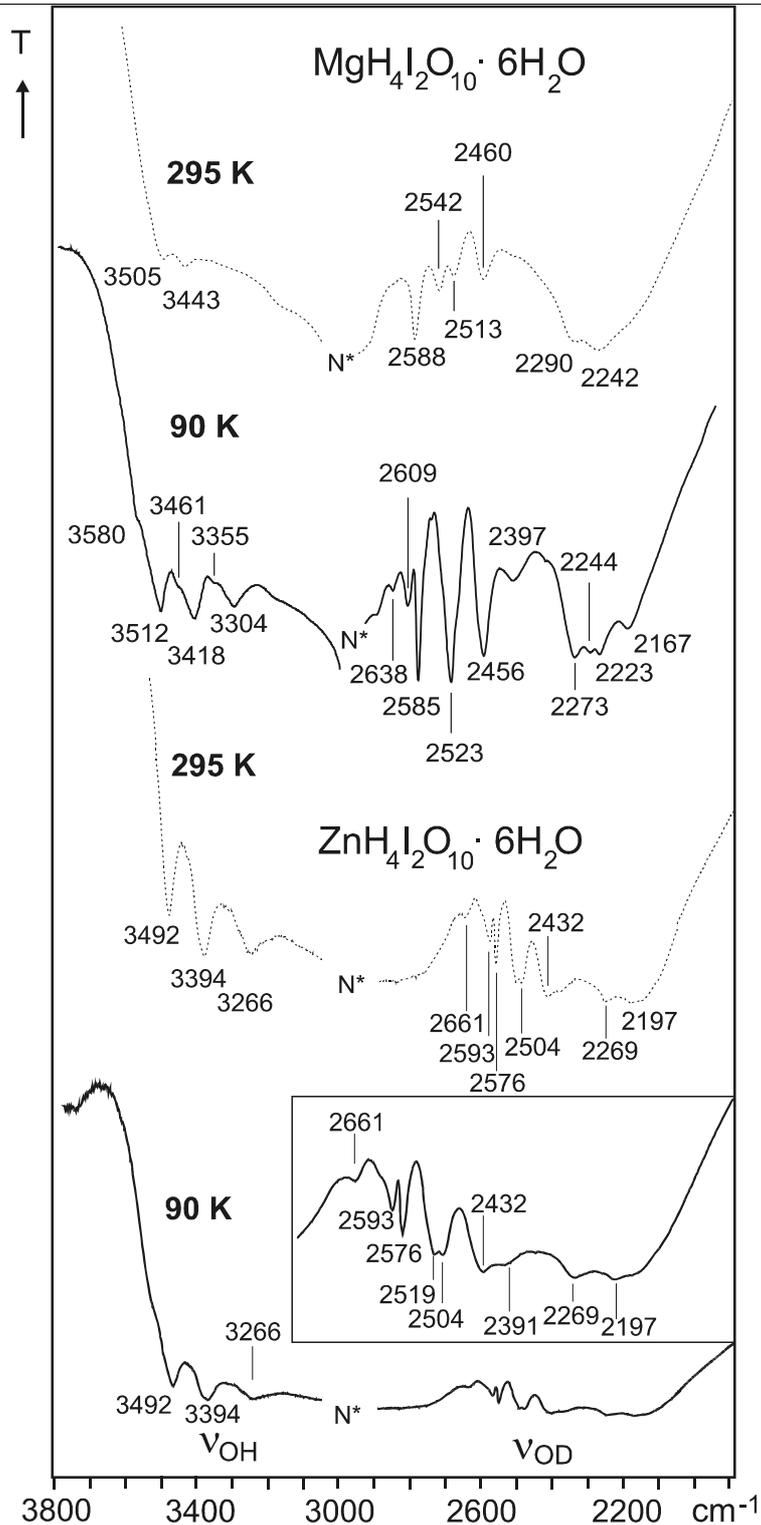


Abbildung 8.1.6 IR-Absorptionsspektren von zu 10 % deuterierten Präparaten von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Bereich der OH- und OD-Streckschwingungen (90 und 295 K; Nujol, CaF_2 -Platten; N, Nujol; Zuordnung der entkoppelten OD-Streckschwingungen s. Tab. 8.1.4).

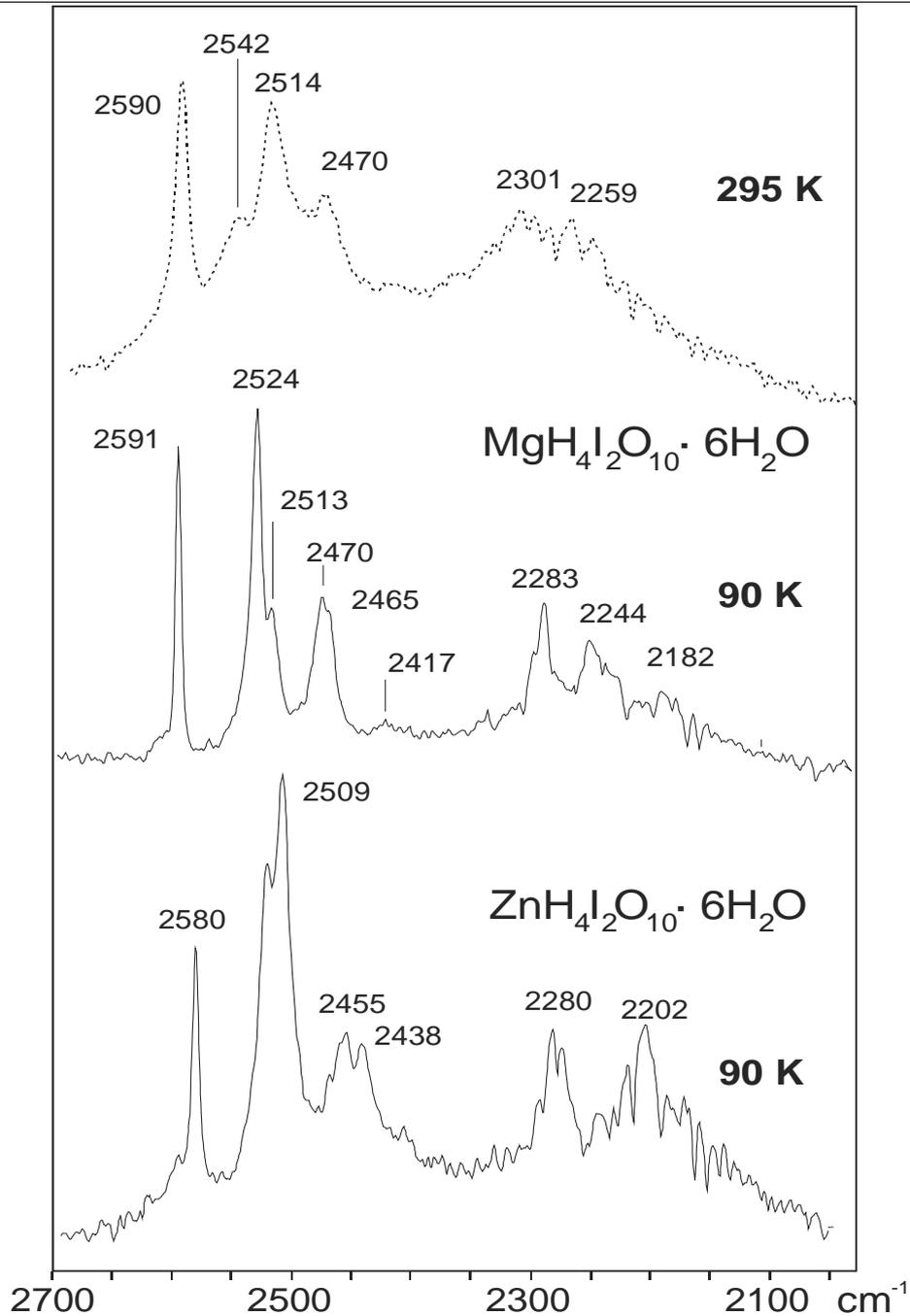


Abbildung 8.1.7 Ramanspektren von zu 10 % deuterierten Präparaten von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Bereich der OD-Streckschwingungen matrixisolierter HDO-Moleküle und $\text{H}_3\text{DI}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen (90 und 295 K; weitere Erklärungen s. Abb. 8.1.6).

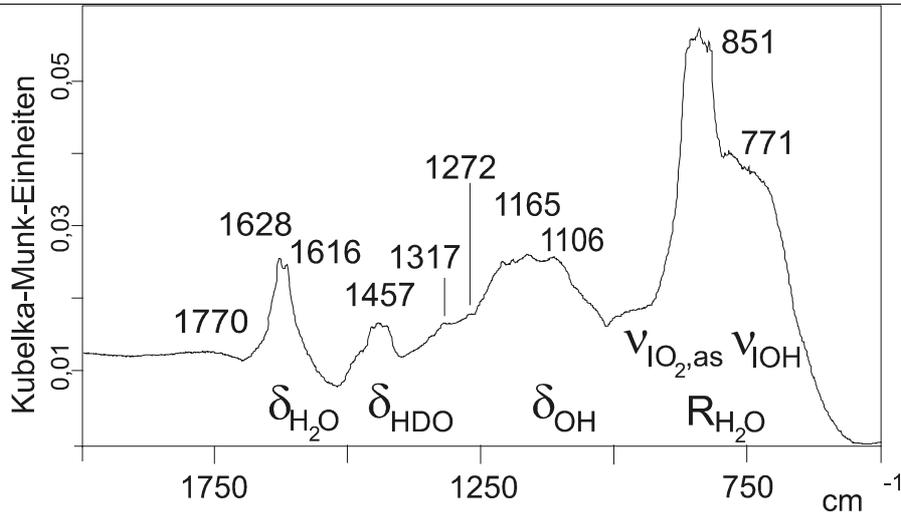


Abbildung 8.1.8 DRIFT (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform)-Spektrum von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 % D; in PbF_2 ; 295 K; $\nu_{\text{IO}_2,\text{as}}$ und ν_{IOH} : IO-Streckschwingungen der terminalen Sauerstoffatome und der OH-Gruppen der $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen; $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$, δ_{HDO} und δ_{OH} : Deformationsschwingungen und Librationen der H_2O -Moleküle und der IOH-Gruppen).

8.1.3.3 Thermoanalytische Untersuchungen

Der thermische Abbau von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde mittels Differenzthermoanalysen (DTA), thermogravimetrischer Messungen (TG) (s. Abb. 8.1.9) und Ramanheizaufnahmen (s. Abb. 8.1.10) sowie der analytischen und IR-spektroskopischen Charakterisierung der Zersetzungsprodukte (s. Abb. 8.1.11) studiert.

Danach erfolgt die Dehydratisierung der Titelverbindung in Bereich von 373 - 485 K in mehreren Stufen (s. Abb. 8.1.9). Wie die Ramanheizaufnahmen zeigen (s. Abb. 8.1.10), wird oberhalb 343 K zunächst entsprechend der Reaktion $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-} \rightarrow 2\text{IO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ein Magnesiummetaperiodat gebildet (Pulsationschwingung ν_1 : 805 cm^{-1} , Lagesymmetrie der IO_4^- -Ionen $< C_3$), das oberhalb 383 K in eine weitere Modifikation (ν_1 : 814 cm^{-1}) umgewandelt wird. Wasserfreies $\text{Mg}(\text{IO}_4)_2$ ist wie die entsprechende Berylliumverbindung [121] instabil, es zersetzt sich oberhalb 423 K (Ramanheizaufnahmen) in einer exothermen Reaktion, wie der exotherme Peak der DTA-Aufnahme bei 528 K zeigt, zu wasserfreiem Magnesiumiodat. Die zunächst gebildete, bisher nicht beschriebene Verbindung (ν_{IO} : 733 und 780 cm^{-1}) soll hier $\beta\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$ genannt werden.

Oberhalb von 453 K (Ramanheizaufnahmen) wird das zu β -Ni(IO₃)₂ isotype, in [119, 124] beschriebene α -Magnesiumiodat gebildet (s. Abb. 8.1.10). Die im gleichen Temperaturbereich beobachtete Ramanbande bei 829 cm⁻¹ gehört zu einem weiteren, bisher nicht identifizierten Magnesiumiodat.

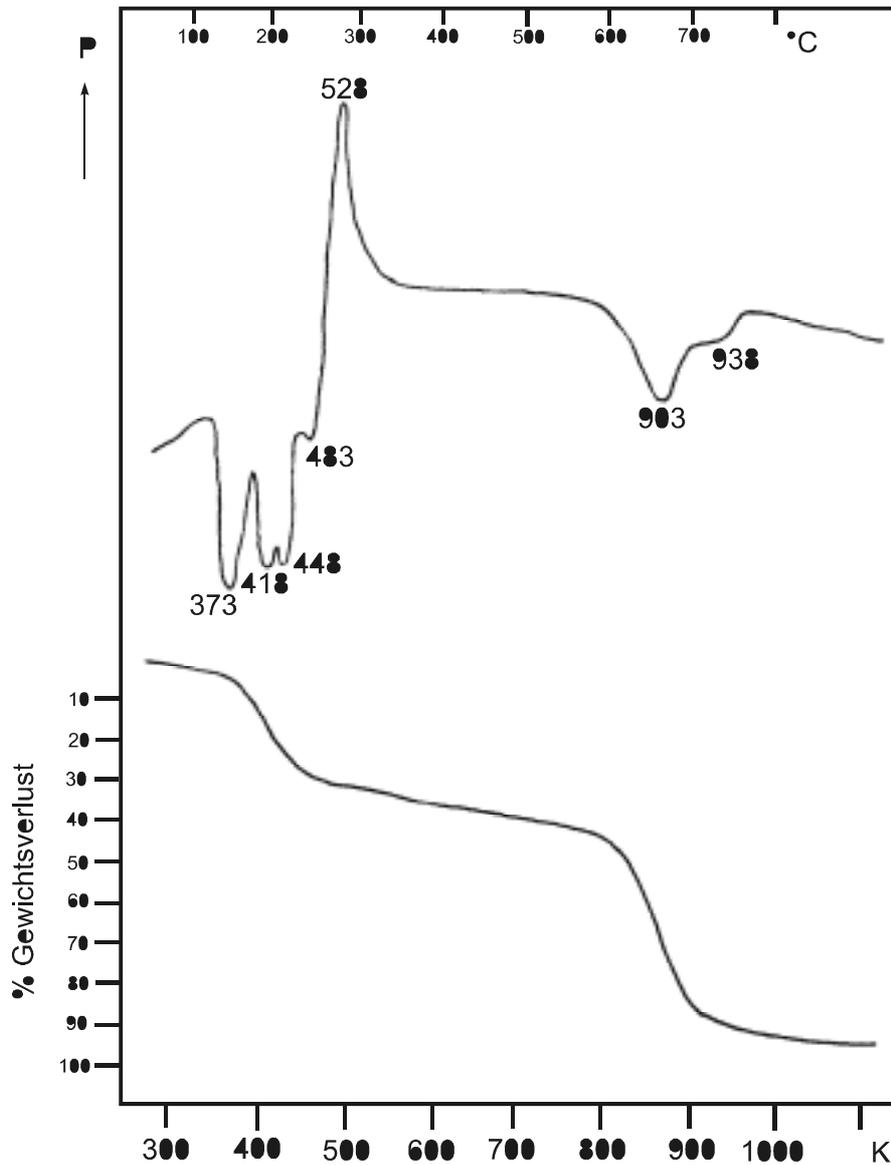


Abbildung 8.1.9 Differenzthermoanalysen und thermogravimetrische Messungen von MgH₄I₂O₁₀·6H₂O, (offene Tiegel; Gewichtsverlust 26% (-8H₂O: 26,18%), 6% (-O₂: 5,82%) und 61,5% (-I₂, -2,5O₂: 60,73%)).

Die Bildung von $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ als Zersetzungsprodukt von Magnesiumperiodat konnte auch anhand der IR-Spektren von bei 513 K entnommenen Proben nachgewiesen werden (s. Abb. 8.1.11). Das Endprodukt der thermischen Zersetzung ist, wie Röntgenpulveraufnahmen und IR-Spektren der Zersetzungsprodukte zeigen, Magnesiumoxid. Der Bildung von MgO entsprechen die thermischen Effekte oberhalb von 900 K (s. Abb. 8.1.9). Über die intermediäre Bildung von wasserfreiem neutralen Magnesiumorthoperiodat $\text{Mg}_5(\text{IO}_6)_2$ durch Disproportionierung des wasserfreien Iodats kurz vor der Zersetzung zum Oxid wird in [125] berichtet.

8.1.4. Diskussion

8.1.4.1 Dimere Meso-Periodate

Das hier beschriebene kantenverknüpfte Dimesoperiodatanion $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ kann man sich als Kondensationsprodukt von zwei sauren H_4IO_6^- -Ionen unter Abspaltung von zwei Molekülen H_2O denken. In den sauren Mesoperiodationen $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ und $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ befinden sich die vier bzw. zwei Wasserstoffatome zueinander in trans-Stellung, jedoch in cis-Anordnung zu den Brückensauerstoffatomen (s. Abb. 8.1.2). Die Bildung von $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ -Ionen kann man sich durch Kondensation von zwei $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen vorstellen. Im Gegensatz zu dem von uns gefundenen $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist das Dimesoperiodation von $\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$ [118] hochsymmetrisch mit kristallographisch äquivalenten IO_6^- -Baueinheiten. Das Gleiche gilt für die $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ -Ionen in den bisher gefundenen $\text{M}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}$ -Salzen ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$) [115-117].

8.1.4.2 Innere Schwingungen von $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen

Wie vorstehend beschrieben, ist die Lagesymmetrie C_1 der $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen der Titelverbindung, wie nachstehend beschrieben, offensichtlich eine Folge von Packungseffekten und der unterschiedlichen Stärke der gebildeten Wasserstoffbrücken. Die maximale Symmetrie freier $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen würde der

Punktgruppe D_2 entsprechen, die des Schweratomgerüsts der Punktgruppe D_{2h} . Die Schwingungsabzählung derart hochsymmetrischer 16- bzw. 12-atomiger Ionen zeigt Tab. 8.1.5.

Tabelle 8.1.5 Schwingungsabzählung der inneren Schwingungen unverzerrter $H_4I_2O_{10}^{2-}$ -Ionen (Punktgruppe D_2) sowie des I_2O_{10} -Schweratomgerüsts (Punktgruppe D_{2h})

D_2	n_i	ν_{OH}	δ_{OH}	γ_{OH}	ν_{IO}	δ_{IO}	γ_{IO}	r_{IO}	t_{IO}	Aktivität
A	11	1	1	1	3	3	1	-	1	Ra
B_1	10	1	1	1	2	2	2	1	-	Ra, IR
B_2	10	1	1	1	2	3	1	-	1	Ra, IR
B_3	11	1	1	1	3	2	2	1	-	Ra, IR

D_{2h}	n_i	$\nu_{IO_2,s}$	$\nu_{IO_2,as}$	ν_{IOH}	ν_{IOI}	δ_{IO_2}	δ_{IOI}	δ_{IOH}	γ_{IO_2}	γ_{IOH}	r_{IO_2}	t_{IO_2}	Aktivität
A_g	6	1	-	1	1	1	1	1	-	-	-	-	Ra
B_{1g}	2	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	Ra
B_{2g}	3	-	-	1	-	-	-	1	1	-	-	-	Ra
B_{3g}	4	-	1	-	1	-	-	-	-	1	1	-	Ra
A_u	2	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	inaktiv
B_{1u}	5	1	-	1	-	1	1	1	-	-	-	-	IR
B_{2u}	4	-	1	-	-	-	1	-	-	1	1	-	IR
B_{3u}	4	-	-	1	-	-	1	1	1	-	-	-	IR

ν = Streckschwingungen, δ = Deformationsschwingungen, γ = wagging-Schwingungen, r = rocking-Schwingungen, t = twisting-Schwingungen [s.S. 111-112].

Von den zu erwartenden sechs Raman-aktiven IO-Streckschwingungen können in den Ramanspektren bis zu fünf Banden beobachtet werden, die sich in Schwingungen der terminalen I-O-Bindungen bei 816 cm^{-1} ($\nu_{IO_2,s}$), Schwingungen der I-OH-Gruppen bei 746 und 762 cm^{-1} (ν_{IOH}) und Schwingungen der Brückensauerstoffatome bei 621 und 648 cm^{-1} (alle 90 K) (ν_{IOI}) klassifizieren lassen (s. Abb. 8.1.4 und Tab. 8.1.5). Die asymmetrische IO-Streckschwingung der terminalen I-O-Bindungen ($\nu_{IO_2,as}$) kann offensichtlich nur

in den IR-Spektren, z. B. im DRIFT-Spektrum bei 851 cm^{-1} (295 K) (s. Abb. 8.1.8), beobachtet werden.

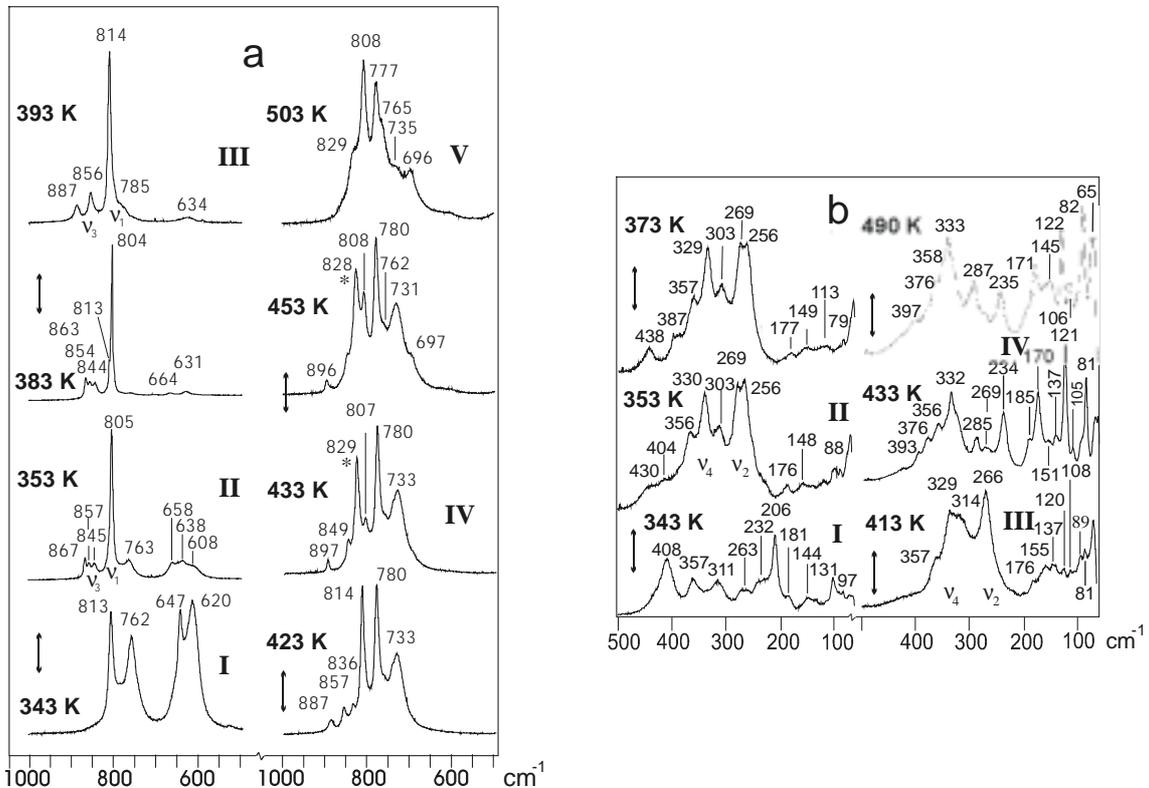


Abbildung 8.1.10 Ramanheizaufnahmen von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Bereich von $100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (b) und $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (a) (offenes Proberöhrchen; \leftrightarrow : Dehydratisierungs- und Zersetzungsreaktionen; I: $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, II: $\text{Mg}(\text{IO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, III: $\text{Mg}(\text{IO}_4)_2$, IV: $\beta\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$, V: $\alpha\text{-Mg}(\text{IO}_3)_2$; v_1 - v_4 : IO-Streck- und IO_4 -Deformationsschwingungen der Metaperiodationen IO_4^- ; *: Banden eines bisher nicht bekannten Iodats).

8.1.4.3 Verzerrung der $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - und $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Ionen

Wie oben beschrieben sind sowohl die Hexaaquamagnesium- als auch die Dimesoperiodationen von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegenüber der idealen T_h - bzw. D_2 -Symmetrie stark verzerrt. Dies wird landläufig durch Packungseffekte erklärt. Es kann jedoch gezeigt werden, dass das Wasserstoffbrückengerüst der Struktur die beschriebenen Verzerrungen verursacht. So sind z. B. die I-O-Abstände der terminalen Sauerstoffatome von I(2) signifikant länger und als Folge davon die Abstände zu den Brückensauerstoffatomen kürzer als die von I(1) (s. Tab. 8.1.3).

Dies wird von den wesentlich stärkeren Wasserstoffbrücken zu den Brückensauerstoffatomen O(4) und O(8) im Vergleich zu O(1) und O(7) verursacht (s. Abb. 8.1.2 und Tab. 8.1.4). Ganz analog lassen sich die unterschiedlichen I-O-Abstände zu den IOH-Gruppen des sauren Dimesoperiodations (sowie die unterschiedlichen Mg-O-Abstände der $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder) erklären. So bildet IO(2)H die schwächste Wasserstoffbrücke (O \cdots O-Abstand 293,7 pm), IO(6)H hingegen die stärkste (O \cdots O-Abstand 264,1 pm); dementsprechend sind die I-O-Abstände 188,1 pm bzw. 194,2 pm.

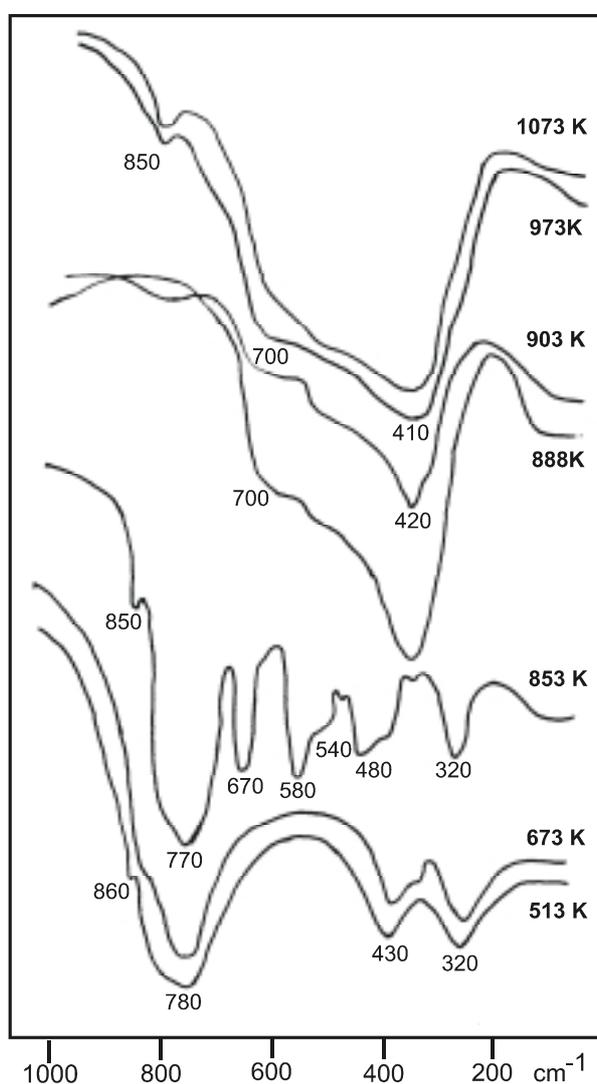


Abbildung 8.1.11 IR-Absorptionsspektren (KBr) von bei den angegebenen Temperaturen (K) thermisch zersetzten Präparaten von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

8.1.4.4 Stärke der Wasserstoffbrücken

Die unterschiedliche Stärke der von den Kristallwassermolekülen gebildeten Wasserstoffbrücken korreliert wie bei anderen Hydraten mit den jeweiligen Mg-O-Abständen (synergetischer Effekt [126]). So bildet O(16)H₂ mit O···O-Abständen von 283,9 und 285,3 pm eindeutig die schwächsten Wasserstoffbrücken, alle anderen H₂O-Moleküle haben mindestens einen Wasserstoffbrücken-O···O-Abstand < 280 bzw. < 270 pm (O(15)H₂ und O(11)H₂) (s. Tab. 8.1.4). Folgerichtig zeigt O(16)H₂ den eindeutig längsten Mg-O-Abstand von 212,4 pm im Vergleich zu < 207 pm der anderen H₂O-Moleküle (s. Tab. 8.1.3).

Die unterschiedlichen Mg-O-Abstände sind jedoch Folge und nicht Ursache der unterschiedlichen Stärke der Wasserstoffbrücken. Die Ursache ist offensichtlich das unterschiedliche Wasserstoffbrücken-Akzeptorvermögen der H₂O-Moleküle und Periodatsauerstoffatome (kompetitiver Effekt [127]).

Dank

Der European Training Foundation TEMPUS-Programm Projekt PAMEC M JEP 11048/96 und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

8.1.4.5 Darstellung der Schwingungsformen der I₂O₁₀⁶⁻-Anionen

Wie oben beschrieben ergab die Strukturuntersuchung sowohl für die H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen als auch für das I₂O₁₀-Schweratomgerüst aufgrund der starken Verzerrung der kantenverknüpften Oktaeder die Lagesymmetrie C₁. Mit den röntgenographisch ermittelten Daten kann nun eine Schwingungsabzählung der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen vorgenommen werden. Da aber bei einer Schwingungsabzählung mit der Lagesymmetrie C₁ alle Schwingungen einer Rasse angehören, ist diese nicht sehr aussagekräftig. Daher wurde für das I₂O₁₀-Schweratomgerüst die Lagesymmetrie

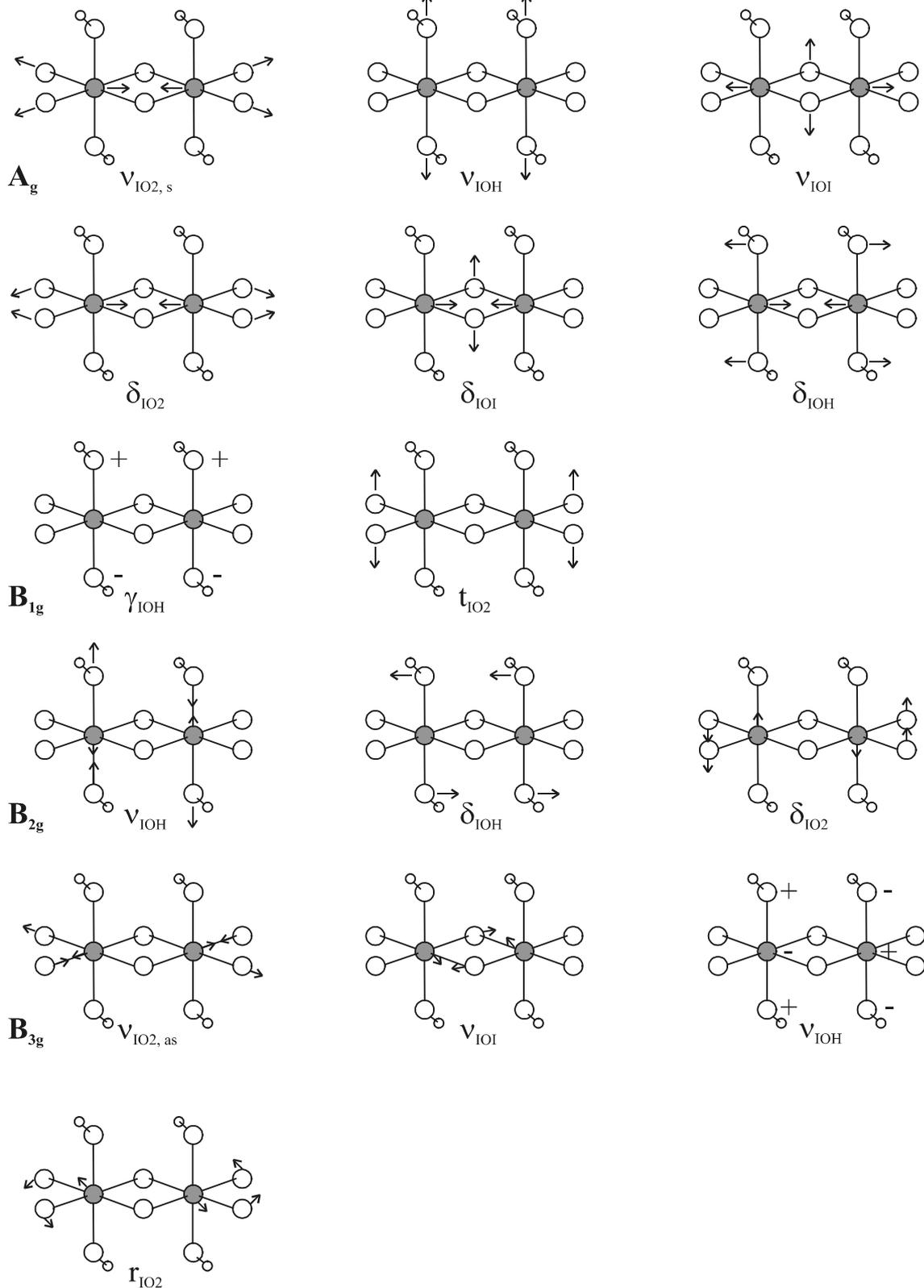


Abbildung 8.1.12 Schematische Darstellung der Schwingungsformen der Raman-aktiven Gitterschwingungen der idealisierten $\text{I}_2\text{O}_{10}^{6-}$ -Anionen (Punktgruppe D_{2h}).

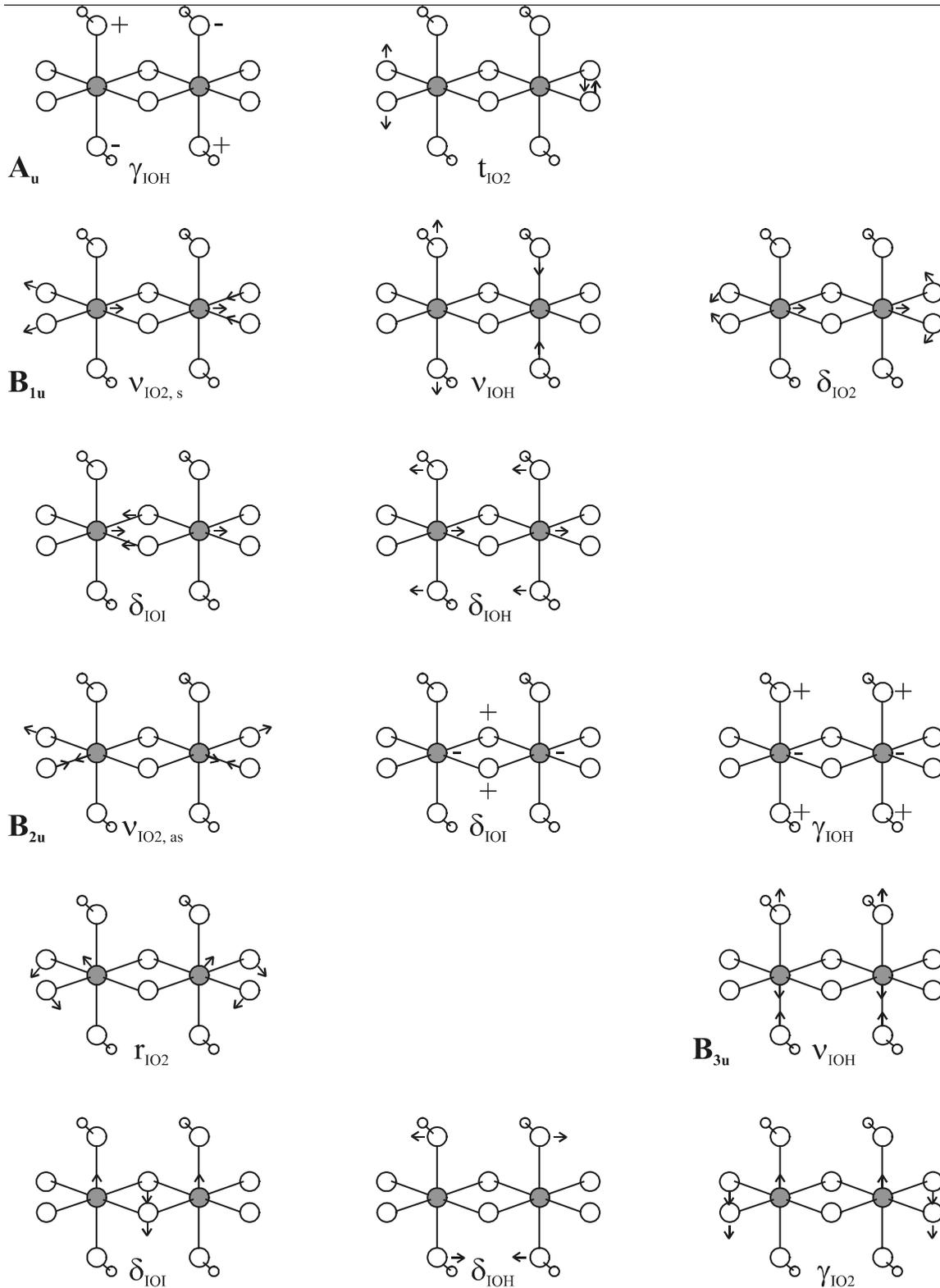


Abbildung 8.1.13 Schematische Darstellung der Schwingungsformen der IR-aktiven Gitterschwingungen der idealisierten $I_2O_{10}^{6-}$ -Anionen (Punktgruppe D_{2h}); die Schwingungen der Rasse A_u sind inaktiv.

unter der Annahme zwei idealer kantenverknüpfter Oktaeder bestimmt. Mit der ermittelten Punktgruppe D_{2h} für das $I_2O_{10}^{6-}$ -Anion ergab die Faktorgruppenanalyse (Wellenvektor $k = 0$) die irreduzible Darstellung $\Gamma = 6A_g + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 4B_{3g} + 2A_u + 5B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u}$ (s. Tab. 8.1.5). Davon sind 15 Schwingungen der Rassen A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} Raman-aktiv und 13 Schwingungen der Rassen B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} IR-aktiv. Die Schwingungsrichtungen bei den einzelnen Atomen bei den Gitterschwingungen des I_2O_{10} -Schweratomgerüsts sind schematisch in den Abb. 8.1.12 und Abb. 8.1.13 dargestellt.

8.1.4.6 Röntgenographische Untersuchung der mikrokristallinen Probe

Um die Richtigkeit der ermittelten Einkristalldaten zu prüfen, ist es sinnvoll, Pulvermessungen anzufertigen und diese mit dem erhaltenen Modell aus der Einkristallstrukturuntersuchung zu vergleichen. Daher wurden einige von den Einkristallen zermörsert und von dem erhaltenen Pulver ein Röntgenfilm nach der Guinier-Technik aufgenommen. Von diesem konnte anhand von 21 Reflexen die Zellmetrik mit dem Programm LSUCR [10] verfeinert werden, wobei als Startwert die Gitterkonstanten von der Einkristallstruktur verwendet wurden. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten anhand der 2θ -Werte ergibt die Zellparameter $a = 1069,84(8)$, $b = 546,90(3)$, $c = 1196,94(6)$ pm und $\beta = 112,62(6)^\circ$. Die Auflistung der Reflexe mit der Zuordnung der entsprechenden hkl-Werte kann Tabelle 8.1.6 entnommen werden.

Tabelle 8.1.6 Gegenüberstellung von gemessenen und berechneten d-Werten [Å] aus der Gitterkonstantenverfeinerung der Verbindung $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Nr.	h k l	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{beob.}}$	$I_{\text{rel.}}$
1	1 0 0	9,8757	9,8145	83,01
2	-1 0 2	5,8801	5,8611	23,14
3	0 1 1	4,9014	4,8959	24,77
4	-1 1 1	4,7230	4,7277	100,00
5	-2 0 2	4,6837	4,6880	50,59
6	1 0 2	4,1843	4,1827	17,91
7	-2 1 1	3,8196	3,8186	18,94
8	-3 0 2	3,4762	3,4842	8,53
9	2 1 1	3,2152	3,2184	16,20
10	2 0 2	3,1315	3,1309	13,12
11	-2 1 3	3,0732	3,0728	6,72
12	0 1 3	3,0549	3,0584	7,10
13	-1 0 4	2,9732	2,9717	7,51
14	0 0 4	2,7622	2,7621	13,01
15	-3 1 3	2,7116	2,7108	7,95
16	1 1 3	2,6865	2,6879	6,09
17	1 2 0	2,6353	2,6357	8,53
18	-2 1 4	2,5896	2,5891	4,11
19	3 1 1	2,5396	2,5422	5,77
20	-4 1 1	2,3737	2,3710	4,90
21	-2 2 2	2,3615	2,3620	6,90

8.2 Kristallstruktur, Infrarot- und Ramanspektren von Kupfertrihydrogenperiodatmonohydrat, $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

M. Botova^{a,b}, R. Nagel^a, M. Maneva^b (†) und H. D. Lutz^{a,*}

^a Universität-GH Siegen, Anorganische Chemie I, D-57068 Siegen

^b Universität für Chemische Technologie und Metallurgie, BG-1756 Sofia, Bulgarien

Professor Dr. Herbert Jacobs zum 65 Geburtstag gewidmet.

Inhaltsübersicht. Die bisher nicht beschriebene Verbindung $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde mittels röntgenographischer, IR- und Raman-spektroskopischer Methoden untersucht. Die Kristallstruktur (Gitterkonstanten $a = 532,60(10)$, $b = 624,00(10)$, $c = 1570,8(3)$ pm) wurde röntgenographisch an einem Einkristall bestimmt (Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $R1 = 1,85$ %, 1559 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Sie besteht aus isolierten, meridional konfigurierten $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen, die koordiniert an Kupferionen Doppelstränge in $[100]$ bilden. Die Doppelstränge sind in $[010]$ und $[001]$ durch Wasserstoffbrücken verknüpft. Die Kupferionen besitzen eine verzerrt quadratisch pyramidale Koordination mit dem Kristallwassermolekül an der Spitze. Die IR- und Ramanspektren (einschließlich Schwingungsabzählung) werden mitgeteilt und im Hinblick auf die Stärke der Wasserstoffbrücken und die Koordination $\text{CuO}_{5(+1)}$ -Polyeder sowie der $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen diskutiert. Die Stärke der Wasserstoffbrücken der H_2O -Moleküle und $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen ($\text{HO-H}\cdots\text{O-IO}_5\text{H}_3$ und $\text{H}_2\text{IO}_5\text{O-H}\cdots\text{O-IO}_5\text{H}_3$) differiert sehr stark. Dies zeigen sowohl die zugehörigen O \cdots O-Abstände: 282,6 und 298,6 pm (H_2O) bzw. 258,8, 259,7 und 270,9 pm ($\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$) als auch die OD-Streckschwingungen isotopenverdünnter Präparate: 2498 und 2564 cm^{-1} (90K) (HDO) sowie 1786, 2024 und 2188 cm^{-1} ($\text{H}_2\text{DIO}_6^{2-}$). Die IO- und IO(H)-Streckschwingungen der $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen (696 – 788 cm^{-1} und 555 – 658 cm^{-1} , 295 K) dokumentieren die unterschiedliche Stärke der I–O- und I–O(H)-Bindungen ($r_{\text{I-O}}$: 181,1 – 188,3 pm und 189,2 – 194,5 pm).

(†) Frau Professor M. Maneva ist am 24. 5. 1999 nach schwerer Krankheit verstorben

Crystal Structure, Infrared and Raman Spectra of Copper Trihydrogenperiodate Monohydrate, $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Abstract. The hitherto unknown compound $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was studied by X-ray, IR- and Raman spectroscopic methods. The crystal structure was determined by X-ray single-crystal studies (space group $\text{P}2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 532.60(10)$, $b = 624.00(10)$, $c = 1570.8(3)$ pm, $R_1 = 1.85\%$, 1559 unique reflections ($I > 2\sigma(I)$). Isolated, meridionally configured $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ ions are coordinated to the copper ions forming double-ropes in $[100]$. These ropes are connected in $[010]$ and $[001]$ by hydrogen bonds. The copper ions possess a square pyramidal co-ordination with the hydrate H_2O on top. The infrared and Raman spectra as well as group theoretical treatment are presented and discussed with respect to the strength of the hydrogen bonds and the configuration of the $\text{CuO}_{5(+1)}$ polyhedra and the $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ ions at the C_1 lattice sites. The hydrogen bonds of the H_2O molecules and $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ ions ($\text{HO-H}\cdots\text{O-IO}_5\text{H}_3$ and $\text{H}_2\text{IO}_5\text{O-H}\cdots\text{O-IO}_5\text{H}_3$) greatly differ in strength, as shown from both the respective $\text{O}\cdots\text{O}$ distances: 282.6 and 298.6 pm (H_2O), and 258.8, 259.7, and 270.9 pm ($\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$) and the OD stretching modes of isotopically dilute samples: 2498 and 2564 cm^{-1} (90K) (HDO), and 1786, 2024, and 2188 cm^{-1} ($\text{H}_2\text{DIO}_6^{2-}$). The IO stretching modes of the $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ ions (696 – 788 cm^{-1} and 555 – 658 cm^{-1} , 295 K) display the different strength of the respective I–O and I–O(H) bonds ($r_{\text{I-O}}$: 181.1 – 188.3 pm and 189.2 – 194.5 pm).

Keywords: Copper periodate hydrate; Crystal structure; IR; Raman; Hydrogen bonds

8.2.1 Einleitung

Die Periodsäure zählt zu den wenigen Oxosäuren von Nichtmetallen, deren Salze bisher nur unvollständig bekannt sind. Dies liegt u. a. daran, dass Periodate in Form von sehr unterschiedlichen Anionen, und zwar hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Konstitution auftreten können, von den diversen Hydraten einmal abgesehen. Eine Charakterisierung der in der Literatur beschriebenen Periodationen: H_4IO_6^- , $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$, $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$, HIO_6^{4-} , IO_6^{5-} , HIO_5^{2-} , IO_5^{3-} , IO_4^- , $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_9^{2-}$, $\text{I}_2\text{O}_9^{4-}$, $\text{I}_2\text{O}_{11}^{8-}$, $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$, $\text{H}_6\text{I}_2\text{O}_{11}^{2-}$ und $\text{H}_5\text{I}_3\text{O}_{14}^{2-}$ mittels schwingungsspektroskopischer Methoden, wie bei anderen Oxoanionen, ist wegen der großen Zahl möglicher Ionen nicht zweifelsfrei möglich. Von den in der Literatur beschriebenen Periodaten konnten bisher nur solche mit den Ionen H_4IO_6^- [94, 114], $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ [97, 102, 103], $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$ [128], HIO_6^{4-} [129], IO_6^{5-} , IO_4^- , $\text{I}_2\text{O}_9^{4-}$ [130], $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ [93, 118], $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ [116, 117] strukturchemisch eindeutig nachgewiesen werden. Die Bildung der verschiedenen Salze der Periodsäure ist in subtiler Weise von der Art des Metallions, der Konzentration und dem pH-Wert des Kristallisationsmediums sowie dem Wechselspiel von Zersetzung der Periodate unter Sauerstoffabspaltung zu Iodaten und der Disproportionierung von Iodaten zu Periodaten und Iodiden abhängig [93, 121, 131]. In dieser Arbeit wurde das erstmals erhaltene Kupfertrihydrogenhexaoxoperiodatmonohydrat $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mittels röntgenographischer, IR- und Raman-spektroskopischer Methoden charakterisiert.

Das System $\text{CuO}-\text{I}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ wurde zuletzt in den 50iger Jahren von Näsänen et al. [104-107] sowie 1981 von Adelsköld et al. [129] untersucht. Dabei konnten u. a. die Verbindungen $\text{Cu}_5(\text{IO}_6)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{HIO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_2\text{HIO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten und mittels IR-Spektren und Röntgenpulveraufnahmen charakterisiert werden. Die bei der Entwässerung des Pentahydrats erhaltene Verbindung wurde als $\text{Cu}_4\text{I}_2\text{O}_{11}$ beschrieben. Das in dieser Arbeit beschriebene saure Kupferperiodat $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist offensichtlich mit keiner der oben genannten Verbindungen, jedoch mit der kürzlich von Maneva et al. [108] als Dihydrat beschriebenen Verbindung identisch. Trihydrogenhexaoxiodate(VII), d. h. Salze des $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ions, wurden auch von Li^+ [97], Na^+ [98], NH_4^+ [96], Mg^{2+} [99], Ba^{2+} [101], Cd^{2+} [103] und Ni^{2+} [102] beschrieben.

8.2.2 Experimentelles

Die Darstellung von Einkristallen und polykristallinen Präparaten von Kupfertrihydrogenperiodatmonohydrat erfolgte bei Raumtemperatur durch Kristallisation aus einer wässrigen Lösung, die durch Auflösen von basischem Kupfercarbonat ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) in 30 % iger Periodsäure hergestellt wurde (pH-Wert -1). Nach 10-minütigem Rühren, Filtrieren und Stehenlassen der Lösung in einem Exsikkator erhält man nach ca. zwei Wochen grüne, an der Luft beständige Kristalle von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die zur Herstellung teildeuterierter Präparate erforderliche teildeuterierte Periodsäure wurde durch dreimaliges Auflösen von H_5IO_6 in D_2O und Abdestillieren des Lösungsmittel erhalten.

Die Röntgen-Einkristallmessung erfolgte auf einem STOE IPDS-Einkristalldiffraktometer mit Graphit-Monochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Dabei wurde der Kristall im φ -Bereich von $-2,0$ bis $359,5^\circ$ mit einem φ -Inkrement von $1,5^\circ$ abgetastet. Die Belichtungsdauer für jedes einzelne Bild betrug vier Minuten. Die 241 Bilder wurden von den Image-Plate-Detektor aufgenommen. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte mit dem Programm X-Red [19] korrigiert. Die numerische Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm X-Shape [20], indem die neun Kristallflächen mit Hilfe von symmetrieäquivalenten Reflexen optimiert wurden. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome mit dem Programmpaket SHELXL97 [21] ermittelt und verfeinert. Mit Hilfe der Restelektronendichte war es möglich, auch die Lage der Wasserstoffatome zu bestimmen. Hierbei waren jedoch die isotropen Temperaturparameter mit denen der entsprechenden Sauerstoffatome gekoppelt. Diffraktogramme polykristalliner Präparate wurden mit einem STOE Stadi-P Diffraktometer mit Debye-Scherrer-Geometrie erhalten.

IR-Spektren (Nujol und Polychlorotrifluorethylen, KBr- und CaF_2 -Fenster) (25°C und -180°C) wurden mit dem Fourier-Transform-Interferometer Bruker IFS 113v aufgenommen. Für die Tieftemperaturspektren (flüssiger Stickstoff) wurde die Tieftemperaturzelle Graseby Specac P/N 21.500 mit dem Eurotherm-Steuergerät Typ 808 verwendet. Die Aufnahme von Ramanspektren (25°C und -180°C) erfolgte mit dem Laser-Raman-Spektrographen Dilor Omars89 (90° -Messanordnung, Argon-Ionen-Laser $514,5\text{ nm}$). Für die Tieftemperaturmessungen wurde ein Durchflusskryostat CRN2 der Firma Coderg verwendet.

8.2.3 Kristallstruktur von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Kristallstruktur von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde bis zu einem R -Wert von $R_1 = 1,85$ % bzw. $wR_2 = 4,85$ % verfeinert. Weitere Daten zur Strukturbestimmung von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind in Tab. 8.2.1 aufgelistet¹⁾. Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind in Tab. 8.2.2 und 8.2.3 wiedergegeben. Atomabstände und -winkel können Tab. 8.2.4 entnommen werden. Ausschnitte der Struktur zeigen Abb. 8.2.1 – 8.2.3.

$\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in einem bisher noch nicht beschriebenen Strukturtyp in der orthorhombischen, nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten sind $a = 532,60(10)$ pm, $b = 624,00(10)$ pm und $c = 1570,8(3)$ pm. Die Struktur besteht aus isolierten, meridional konfigurierten $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen, die über Kupferionen zu Doppelsträngen in $[100]$ verknüpft sind. In diesen Doppelsträngen ist die eine Hälfte der IO_6 -Oktaeder nach rechts, die andere nach links verkippt (s. Abb. 8.2.1). Die Verknüpfung der Doppelstränge erfolgt im Wesentlichen durch Wasserstoffbrücken, und zwar in $[001]$ durch $\text{IO}_6\text{H}_3^{2-} \cdots \text{O} \cdots \text{IO}_5\text{H}_3^{2-}$ -Brücken, in $[010]$ durch $\text{OH}_2 \cdots \text{O} \cdots \text{IO}_5\text{H}_3^{2-}$ und $\text{OH}_2 \cdots \text{OH}_2$ -Brücken (s. Abb. 8.2.2).

Die Kupferionen besitzen eine verzerrt quadratisch pyramidale Umgebung mit vier Sauerstoffatomen drei verschiedener, z.T. zweizählig gebundener Periodationen in der Basis und dem Kristallwassermolekül an der Spitze der Pyramide (s. Abb. 8.2.3). Diese Koordination ist für das d^9 -konfigurierte Cu^{2+} -Ion charakteristisch (Pseudo-Jahn-Teller-Effekt) und gegenüber einer trigonal-pyramidalen Umgebung energetisch bevorzugt. Die Cu-O-Abstände betragen 191,3 - 211,4 pm ($\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$) bzw. 216,8 pm (H_2O). Ein weiteres O-Atom befindet sich im Abstand von 261,3 pm unterhalb der Basis der tetragonalen Pyramide (5+1 Koordination).

¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldhafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-411345, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 8.2.1 Kristalldaten und Daten der Strukturverfeinerung von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Formeleinheiten pro EZ	4
Gitterkonstanten (pm)	a = 532,60(10) b = 624,00(10) c = 1570,8(3)
Zellvolumen (pm^3)	$522,0(2) \cdot 10^6$
Molmasse (g/mol)	307,48
Berechnete Dichte (Mg m^{-3})	3,912
Linearer Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	10,069
F(000)	572
Kristallabmessungen (mm^3)	0,26×0,22×0,22
Meßtemperatur T(K)	293(2)
Diffraktometer	STOE IPDS
Image Plate Abstand (mm)	50
φ -Bereich ($^\circ$), $\Delta\varphi$ ($^\circ$)	-2,0 - 359,5; 1,5
Meßbereich 2Θ	8,08 - 60,72
Meßbereich h k l	-7 h 7; -8 k 8; -22 l 22
Gemessene Reflexe	10215
Unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma_I$)	1559
Verfeinerte Parameter	97
Absoluter Strukturparameter	0,02(3)
R_1, wR_2^a (%) ($I > 2\sigma_I$)	1,85; 4,69
R_1, wR_2^a (%) (alle Daten)	1,85; 4,69
„Goodness-of-fit“ (F^2)	1,190
Max. Restelektronendichten ($e/10^6 \text{ pm}^3$)	+0,613; -0,910

^{a)} $w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,0173P)^2 + 2,12P]$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 8.2.2 Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^4$) von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern); $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$.

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
Cu	4a	0,3430(1)	0,3611(1)	0,0633(1)	0,010(1)
I	4a	0,7897(1)	0,2064(1)	0,1539(1)	0,005(1)
O(1)	4a	0,8929(6)	0,2264(5)	0,2635(2)	0,011(1)
O(2)	4a	0,5124(5)	0,3790(5)	0,1717(2)	0,012(1)
O(3)	4a	0,6708(5)	0,1983(5)	0,0410(2)	0,009(1)
O(4)	4a	0,6126(6)	-0,0527(5)	0,1715(2)	0,014(1)
O(5)	4a	1,0722(6)	0,0401(5)	0,1178(2)	0,012(1)
O(6)	4a	0,9970(6)	0,4479(5)	0,1195(2)	0,010(1)
O(7)	4a	0,4140(7)	0,6969(6)	0,0375(2)	0,019(1)
H(4)	4a	0,6150(11)	-0,0850(10)	0,2260(4)	0,017(1)
H(5)	4a	1,1040(13)	0,0090(11)	0,1520(4)	0,014(1)
H(6)	4a	1,0120(12)	0,5170(10)	0,1450(4)	0,012(1)
H(71)	4a	0,4860(13)	0,7490(12)	0,0830(4)	0,023(1)
H(72)	4a	0,4950(14)	0,7120(13)	0,0020(4)	0,023(2)

Tabelle 8.2.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^2$) von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die U_{ij} sind definiert nach $T = \exp [-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots)]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu	0,9(1)	1,5(1)	0,8(1)	-0,2(1)	-0,2(1)	0,2(1)
I	0,4(1)	0,8(1)	0,4(1)	0,0(1)	0,0(1)	0,0(1)
O(1)	1,8(1)	1,1(1)	0,3(1)	0,1(1)	-0,4(1)	0,1(1)
O(2)	0,7(1)	1,9(1)	0,9(1)	-0,4(1)	-0,2(1)	0,7(1)
O(3)	0,7(1)	1,6(1)	0,4(1)	-0,1(1)	0,0(1)	0,0(1)
O(4)	1,9(1)	1,5(1)	0,8(1)	0,2(1)	0,1(1)	-0,9(1)
O(5)	0,9(1)	1,4(1)	1,2(1)	0,1(1)	0,1(1)	0,7(1)
O(6)	1,4(1)	0,7(1)	0,9(1)	-0,2(1)	0,2(1)	-0,3(1)
O(7)	2,4(1)	1,7(1)	1,7(1)	-0,3(1)	0,3(1)	-0,9(1)

Tabelle 8.2.4 Ausgewählte Atomabstände (pm) und -winkel (°) von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Symmetrieoperationen:			
i: $x-1/2, -y+1/2, -z$		ii: $x-1, y, z$	
iii: $x+1/2, -y+1/2, -z$	iv: $x+1, y, z$	v: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$	
vi: $-x+2, y-1/2, -z+1/2$	vii: $x, y+1, z$	viii: $x+1/2, -y+3/2, -z$	
ix: $-x+2, y+1/2, -z+1/2$			
CuO₍₅₊₁₎-Polyeder			
Cu - O(3) ⁱ	191,3(2)	O(2) - Cu - O(6) ⁱⁱ	91,4(0)
Cu - O(2)	193,1(3)	O(3) - Cu - O(6) ⁱⁱ	160,2(1)
Cu - O(3)	205,0(3)	O(3) ⁱ - Cu - O(7)	96,4(1)
Cu - O(6) ⁱⁱ	211,4(3)	O(2) - Cu - O(7)	91,6(1)
Cu - O(7)	216,8(4)	O(3) - Cu - O(7)	107,38(13)
Cu - O(5) ⁱⁱ	261,3(4)	O(6) ⁱⁱ - Cu - O(7)	89,00(1)
		O(3) ⁱ - Cu - O(5) ⁱⁱ	82,4(1)
O(3) ⁱ - Cu - O(2)	172,1(1)	O(2) - Cu - O(5) ⁱⁱ	90,8(1)
O(3) ⁱ - Cu - O(3)	99,58(6)	O(3) - Cu - O(5) ⁱⁱ	98,40(11)
O(2) - Cu - O(3)	77,4(1)	O(6) ⁱⁱ - Cu - O(5) ⁱⁱ	65,1(1)
O(3) ⁱ - Cu - O(6) ⁱⁱ	89,4(1)	O(7) - Cu - O(5) ⁱⁱ	154,00(1)
H₃IO₆²⁻-Ionen			
I - O(1)	181,1(3)	O(2) - I - O(4)	94,5(2)
I - O(2)	184,9(3)	O(3) - I - O(4)	86,9(1)
I - O(3)	188,3(2)	O(1) - I - O(5)	94,6(1)
I - O(4)	189,2(3)	O(2) - I - O(5)	171,4(1)
I - O(5)	191,4(3)	O(3) - I - O(5)	88,3(1)
I - O(6)	194,5(3)	O(4) - I - O(5)	88,4(2)
		O(1) - I - O(6)	92,2(1)
O(1) - I - O(2)	93,4(1)	O(2) - I - O(6)	92,5(1)
O(1) - I - O(3)	176,9(1)	O(3) - I - O(6)	87,2(1)
O(2) - I - O(3)	83,7(1)	O(4) - I - O(6)	170,3(1)
O(1) - I - O(4)	94,1(1)	O(5) - I - O(6)	83,8(1)
Interionische O...O-Abstände, Wasserstoffbrücken:			
O(4)···O(2) ^v	258,8(4)	O(7)···O(4) ^{vii}	282,6(5)
O(5)···O(1) ^{vi}	270,9(4)	O(7)···O(7) ^{viii}	298,6(5)
O(6)···O(1) ^{ix}	259,7(4)	O(7)···O(5) ⁱ	297,5(5)
O(4) - H(4)···O(2) ^v	155,9	O(7) - H(71)···O(4) ^{vii}	162,9

$O(5) - H(5) \cdots O(1)^{vi}$	143,5	$O(7) - H(72) \cdots O(7)^{viii}$	143,4
$O(6) - H(6) \cdots O(1)^{ix}$	171,2	$O(7) - H(72) \cdots O(5)^i$	127,9
$O(4)^{vii} \cdots O(7) \cdots O(7)^{viii}$	120,4(2)	$O(4)^{vii} \cdots O(7) \cdots O(5)^i$	141,2(2)

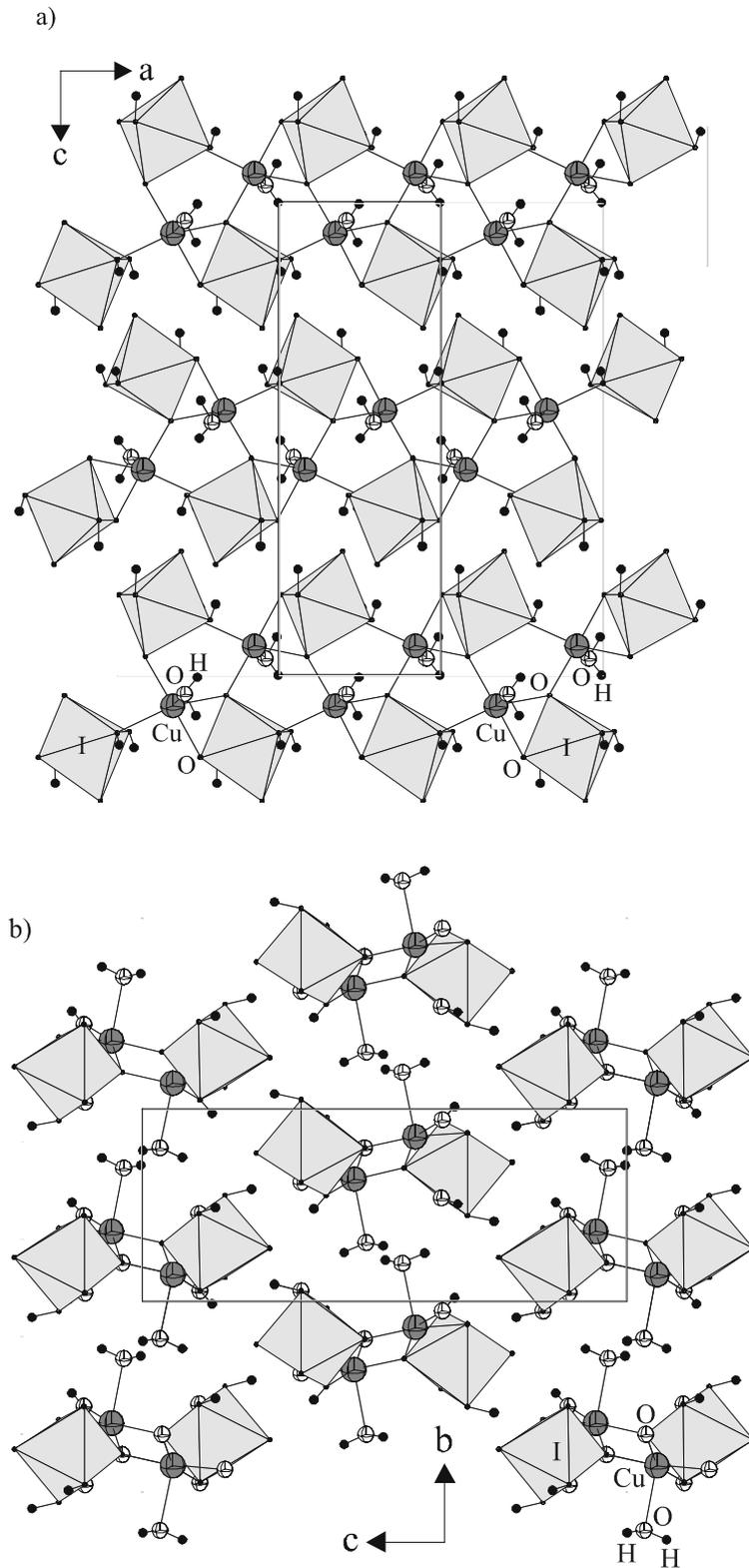


Abbildung 8.2.1 Kristallstruktur von $CuH_3IO_6 \cdot H_2O$ in Blickrichtung $[010]$ (a) und $[100]$ (b).

Die Hydroxylgruppen der verzerrt oktaedrischen $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen sind jeweils nach [001] bzw. [00-1] ausgerichtet, d. h. zu benachbarten Doppelsträngen. Die I–O–Abstände reichen von 181,1 bis 194,5 pm (s. Tab. 8.2.4), wobei erwartungsgemäß die Abstände zu den Hydroxylgruppen (I–OH) länger sind als die Abstände zu den Oxoliganden (I–O). Die Abstände I–O(3) und I–O(4)H sind jedoch mit 188,3 und 189,2 pm nahezu gleich. Der gegenüber den Abständen I–O(1) und I–O(2) signifikant verlängerte Abstand von I–O(3) geht offensichtlich auf die Funktion von O(3) als Brückenligand zwischen zwei $\text{CuO}_{5(+1)}$ -Polyedern zurück.

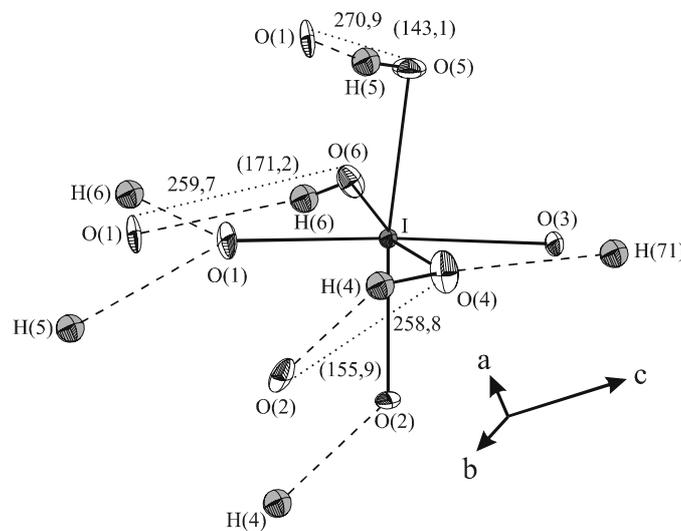


Abbildung 8.2.2 Umgebung der $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Wasserstoffbrücken: - - -; O···O-Abstände (pm) sowie in Klammern O–H···O-Winkel (°) der HO–H···OIO₅H₃⁻ und IO₆H₃²⁻···O–IO₅H₃²⁻-Wasserstoffbrücken).

8.2.4 IR- und Raman-Spektroskopie

IR- und Ramanspektren von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen die Abb. 8.2.4 – 8.2.7. Das Ergebnis der Schwingungsabzählung (Einheitszellengruppe D_2) ist in Tab. 8.2.5 zusammengestellt. Die relativ große Zahl von Schwingungsbanden, insbesondere im Bereich der Gitterschwingungen (s. Abb. 8.2.7), ist auf die relativ niedrige Symmetrie der Raumgruppe und die große Zahl von Atomen in der primitiven Einheitszelle zurückzuführen. Sie entspricht dem Ergebnis der Schwingungsabzählung und bestätigt die Richtigkeit der Kristallstrukturanalyse. Die Qualität der erhaltenen Spektren von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist jedoch nicht ausreichend, um

eindeutig das Alternativverbot (zentrosymmetrische oder nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe) verifizieren zu können.

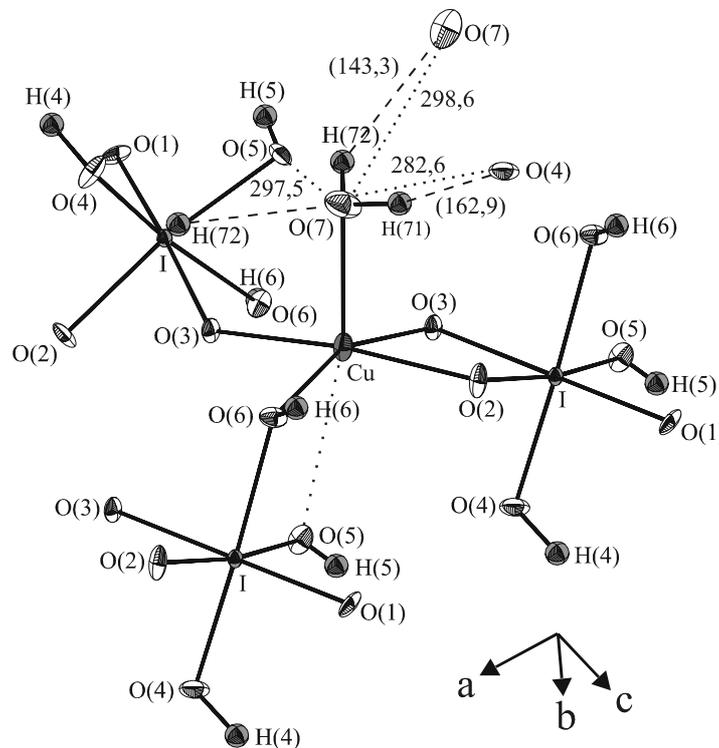


Abbildung 8.2.3 Koordination der Cu^{2+} -Ionen in den CuO_{5+1} -Polyedern von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (weitere Erklärungen s. Abb. 8.2.2).

Die Streckschwingungen des verzerrt oktaedrischen IO_6 -Gerüsts der meridionalen $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen findet man im Bereich von $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, die der IOH-Deformations- und Waggingschwingungen (δ_{IOH} , γ_{IOH}) im Bereich von $1100\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ bzw. von $840\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ (s. Abb. 8.2.5). Die sehr unterschiedlichen Intensitäten der IO-Streckschwingungen der drei IO-Gruppen bei 696 , 726 und 734 cm^{-1} (90 K) in den Ramanspektren (s. Abb. 8.2.6) lassen sich in analoger Weise erklären wie bei $\text{NiH}_3\text{IO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit konfigurations-äquivalenten $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen [102]. Danach kommt die Bande bei 726 cm^{-1} der Schwingung $\nu_{\text{IO}(2)}$ zu, die Bande bei 734 cm^{-1} einer symmetrischen Streckschwingung der annähernd linearen Baueinheit $\text{O}(1)\text{IO}(3)$ und die im Ramanspektrum sehr intensitätsschwache Bande bei 696 cm^{-1} der antisymmetrischen Streckschwingung dieser Baueinheit, die wegen der Beteiligung der Iodatome an dieser Schwingung zu kleineren Wellenzahlen

verschoben ist. In den IR-Spektren zeigen diese Schwingungen (696, 752 und 788 cm^{-1} , 295 K) etwa gleich große Intensität (s. Abb. 8.2.5). Für die IO-Streckschwingungen der drei IOH-Gruppen bei 555 , 610 und 658 cm^{-1} (295 K) (s. Abb. 8.2.5) kann man analoge Überlegungen anstellen. Die Nichtäquivalenz der drei Hydroxylgruppen zeigt sich auch im Auftreten von drei δ_{IOH} -Banden in den IR-Spektren (1095 , 1194 und 1229 cm^{-1} , 295 K). Eine gesicherte Zuordnung der IO_6 -Deformationsschwingungen, der H_2O -Librationen sowie der Translationsschwingungen einschließlich $\nu_{\text{Cu}\leftrightarrow\text{OH}_2}$ ist nicht möglich.

8.2.5 OH(D)-Streckschwingungen, Wasserstoffbrücken, Kristallwassermoleküle

Die OH(OD)-Streckschwingungen der Periodationen und Kristallwassermoleküle werden wegen der sehr unterschiedlichen Stärke der gebildeten Wasserstoffbrücken in dem relativ großen Spektralbereich 3500 - 2300 (2590 - 1760) cm^{-1} beobachtet (s. Abb. 8.2.4). Die ungekoppelten OD-Streckschwingungen matrixisolierter HDO-Moleküle und $\text{H}_2\text{DIO}_6^{2-}$ -Ionen (isotopenverdünnte Präparate) sind in Tab. 8.2.6 zusammengestellt.

Wie schon die entsprechenden $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände zeigen, sind $\text{IO}_6\text{H}_3^{2-}\cdots\text{O}-\text{IO}_5\text{H}_3^{2-}$ -Brücken ($258,8$, $259,7$ und $270,9\text{ pm}$) auf Grund der größeren Wasserstoffbrückendonorstärke von $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen erheblich stärker als die der Kristallwassermoleküle ($\text{OH}_2\cdots\text{O}-\text{IO}_5\text{H}_3^{2-}$ und $\text{OH}_2\cdots\text{OH}_2$) mit $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abständen von $282,6$ und $298,6\text{ pm}$. Die unterschiedliche Stärke der Wasserstoffbrücken der H-Atome der $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen ($\text{H}_4 > \text{H}_6 > \text{H}_5$) führt in den IR-Spektren zu einer ungewöhnlichen Überlagerung eines quasi A-B-Bandensystems [132, 133] der OH- bzw. OD-Streckschwingungen mit Durchlässigkeitsminima (Evans-Holes) bei 2473 cm^{-1} ($2\delta_{\text{IOH}}$) und 1811 cm^{-1} ($2\delta_{\text{IOD}}$) (295 K) als Folge einer Fermiresonanz mit den Oberschwingungen der IOH(D)-Deformationsschwingungen ($2\delta_{\text{IOH(D)}}$) und (insbesondere in den deuterierten Präparaten) zum Auftreten gesonderter Banden für die einzelnen OH(D)-Streckschwingungen (s. Abb. 8.2.4 und Tab. 8.2.6). So ist offensichtlich die Bande bei 1786 cm^{-1} (90 K) mit einer (bei Wasserstoffbrücken) für diesen Wellenzahlbereich ungewöhnlich kleinen Halbwertsbreite (s. Abb. 8.2.4) der OD-Streckschwingung von O(4)D zuzuordnen (s. Tab. 8.2.6).

Wie die aus den Wellenzahlen der OD-Streckschwingungen berechneten O–O-Abstände zeigen (s. Tab. 8.2.6), sind die Korrelationskurven von Berglund et al. [134] (und Pejov et al. [135]) bei starken Wasserstoffbrücken offensichtlicher realistischer als die von Mikenda [91], die bei Extrapolation zu stärkeren Brücken zu kurze O–O-Abstände ergibt. Dies wurde schon von Libowitzky [136] und von Naumov und Jovanovski [137] festgestellt. Ein Vergleich der experimentellen und berechneten Wasserstoffbrückenabstände und Wellenzahlen der OH- und OD-Streckschwingungen zeigt, dass die Annahme von einzelnen D-Atomen zuzuordnenden OD-Streckschwingungen in den Spektren isotopenverdünnter Präparate gerechtfertigt.

Eine alternative Interpretation der IR-Spektren der deuterierten Präparate wäre die Annahme einer einzigen OD-Streckschwingungsbande für die drei OD-Gruppen der $\text{H}_2\text{DIO}_6^{2-}$ -Ionen mit sehr großer Halbwertsbreite und scharfen Durchlässigkeitsminima als Folge von Fermiresonanz mit Oberschwingungen von δ_{IOD} , also ein ABC-Bandensystem (s. oben und die Diskussion in [137] über ein entsprechendes ABC- ν_{NH} -Bandensystem). Die Wellenzahlen der Oberschwingungen von δ_{IOD} ($2 \times 836 \text{ cm}^{-1}$, $2 \times 889 \text{ cm}^{-1}$ und $2 \times 917 \text{ cm}^{-1}$ (90 K), vgl. Abb. 8.2.4 und 8.2.5) sprechen jedoch gegen eine derartige Deutung der beobachteten Bandenstruktur. Im Gegensatz hierzu zeigt ein Vergleich der nach der Korrelation von Libowitzky [136] aus den O–O-Abständen der Wasserstoffbrücken berechneten Wellenzahlen der OH-Streckschwingungen (s. Tab. 8.2.6) mit den erhaltenen Spektren (s. Abb. 8.2.4), dass die Bandenstruktur im Bereich der OH-Streckschwingungen, wie oben beschrieben, eindeutig ein A-B-Bandensystem darstellt und die Wellenzahlen der Bandenmaxima (anderes als die Banden im Bereich der OD-Streckschwingungen) nicht den erwarteten fünf OH-Streckschwingungen entsprechen.

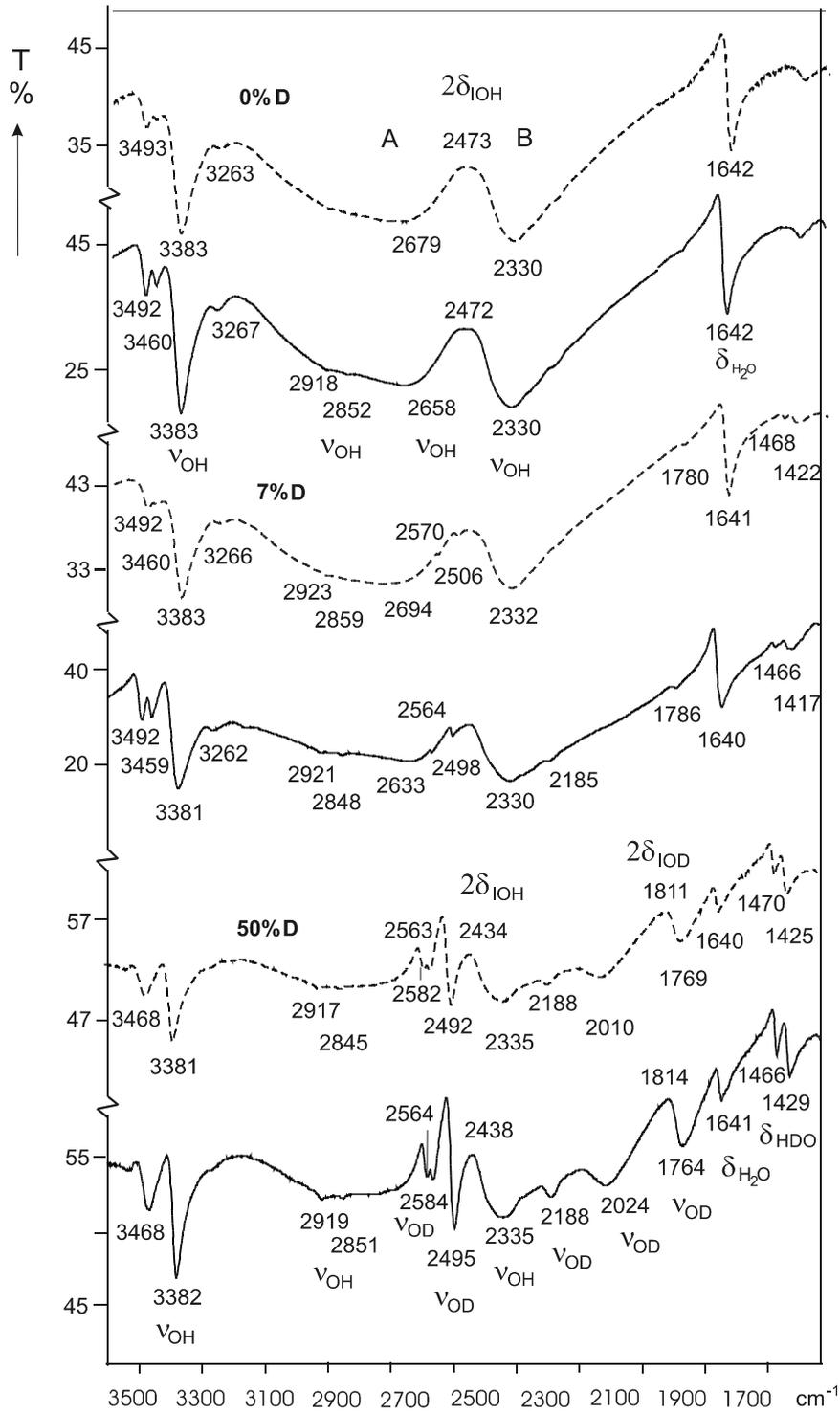


Abbildung 8.2.4 IR-Spektren von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0 – 50 % D) im Bereich von $3500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (Polychlortrifluorethylen, CaF_2 -Platten; —: 90 K, - - - -: 295 K; $\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{OD}}$: Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle und Periodationen, $\delta_{\text{H}_2\text{O}}, \delta_{\text{HDO}}$: Deformationsschwingungen der Kristallwassermoleküle, $2\delta_{\text{IOH}}, 2\delta_{\text{IOD}}$: Kombinationsschwingungen der Periodationen, A, B: A-B-Banden-system).

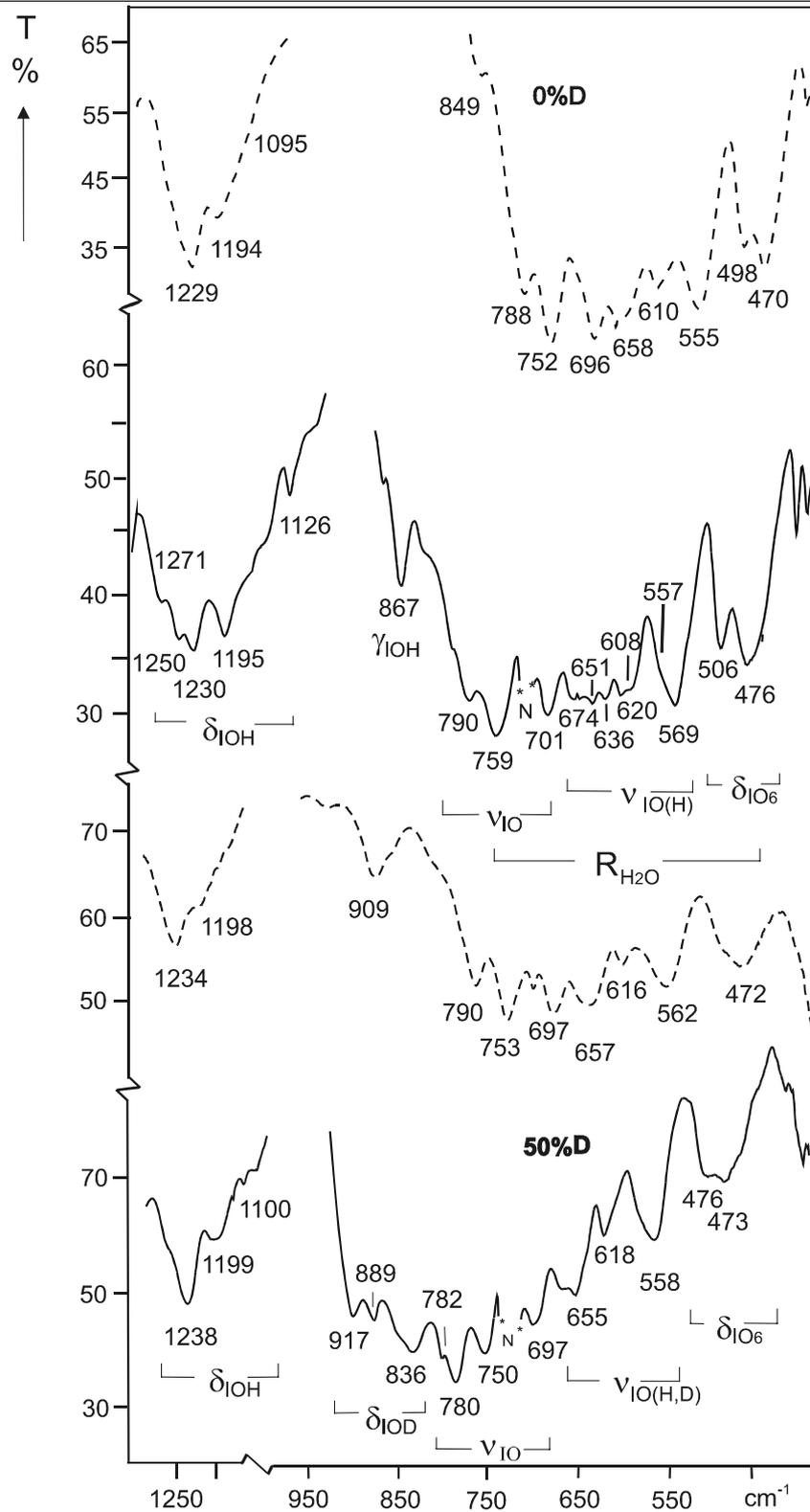


Abbildung 8.2.5 IR-Spektren von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0 und 50 % D) im Bereich von $1250\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ (ν_{IO} , $\nu_{\text{IO(H,D)}}$; δ_{IOH} , δ_{IOD} , δ_{IOH} , δ_{IO_6} und γ_{IOH} bzw. γ_{IOD} : IO-Streck-, IOH(D) und IO_6 -Deformations- sowie IOH-Waggingschwingungen der Periodationen; $R_{\text{H}_2\text{O}}$, Librationen der Kristallwassermoleküle; N: Nujol; weitere Erklärungen s. Abb. 8.2.4).

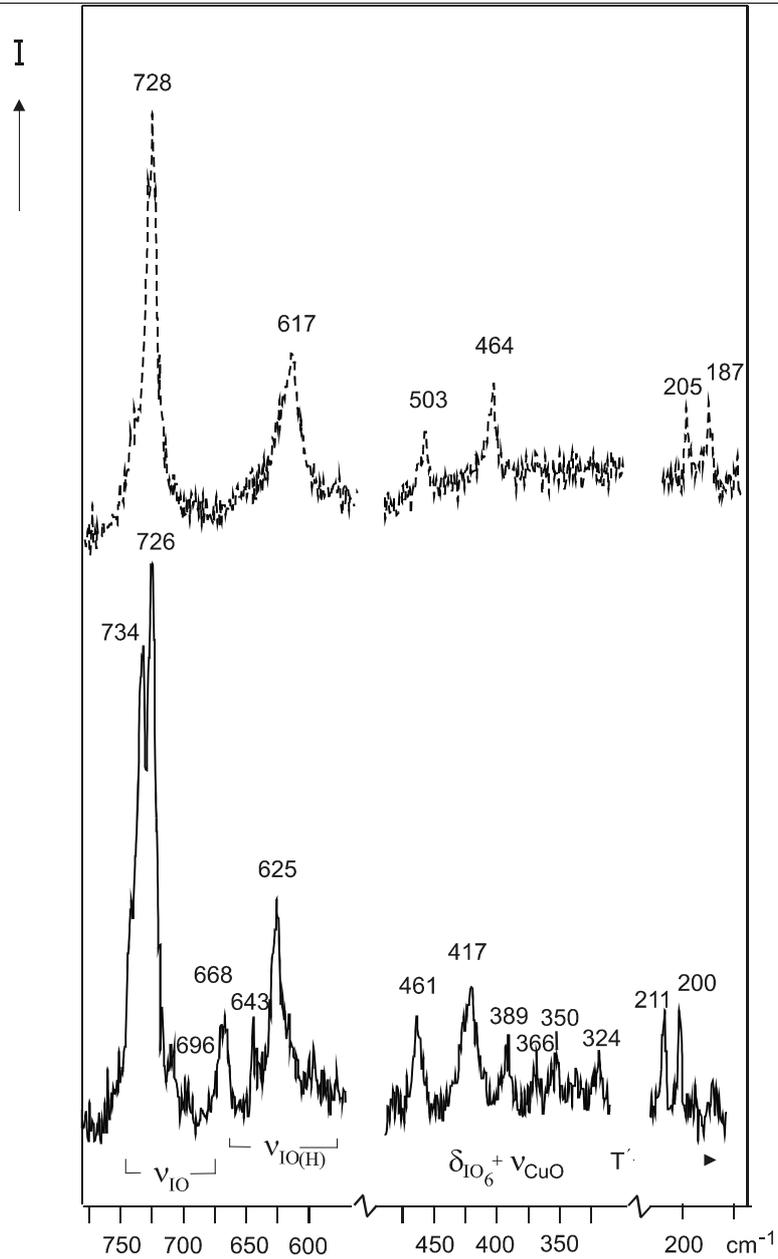


Abbildung 8.2.6 Raman-Spektren von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Bereich von $800\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ (T' : Translationsschwingungen, ν_{CuO} : Translationsschwingungen des Typs $\text{Cu} \leftrightarrow \text{OH}_2$; weitere Erklärungen s. Abb. 8.2.4).

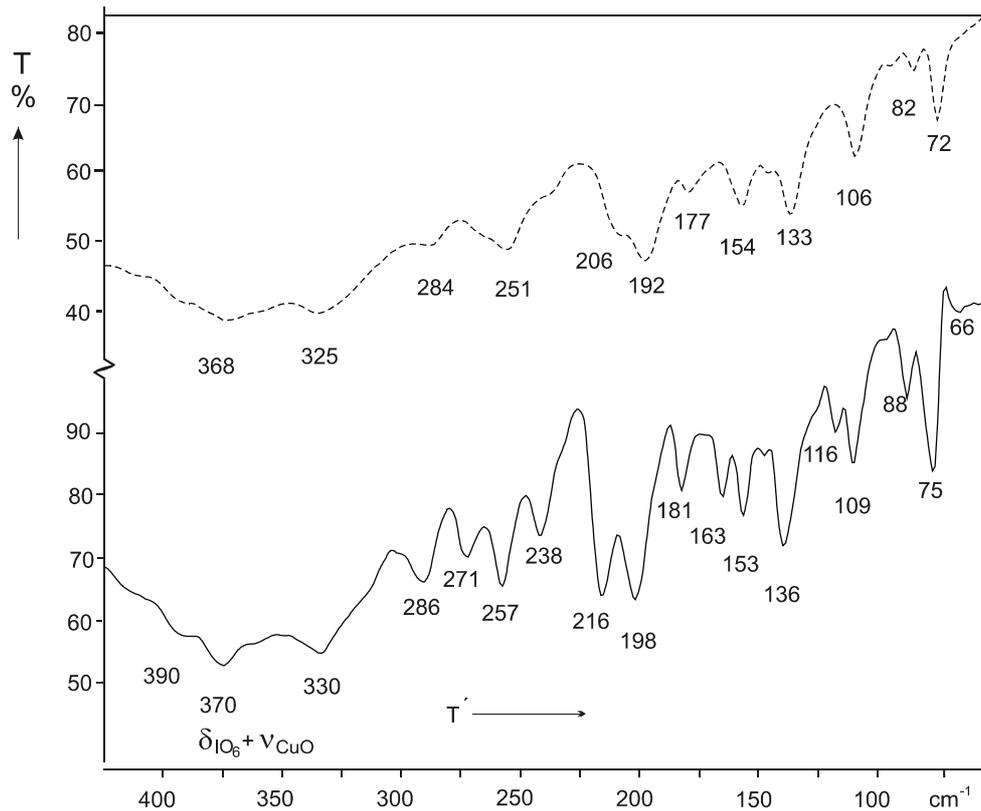


Abbildung 8.2.7 IR-Spektren von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Bereich von $450\text{-}70\text{ cm}^{-1}$ (Nujol, Polyethylenplatten; weitere Erklärungen s. Abb. 8.2.4).

Die trotz gleicher Wasserstoffbrückendonatoren und -akzeptoren (jeweils $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen) unterschiedliche Stärke der $\text{IO}_6\text{H}_3^{2-} \cdots \text{O}-\text{IO}_5\text{H}_3^{2-}$ -Brücken ist auf Struktureffekte zurückzuführen. So wird sowohl die jeweilige Wasserstoffbrückendonorstärke als auch das Akzeptorvermögen der beteiligten Wasserstoff- und Sauerstoffatome durch die unterschiedlich starken Bindungen zu den O- und I-Atomen bzw. Cu^{2+} -Ionen modifiziert. Dies zeigt z. B. die Zunahme der Wasserstoffbrückendonorstärke der H-Atome entsprechend $\text{H}(6) < \text{H}(5) < \text{H}(4)$ in Korrelation mit der Abnahme der zugehörigen I-O-Abstände ($\text{I}-\text{O}(6) > \text{I}-\text{O}(5) > \text{I}-\text{O}(4)$). Dass die Brücke von H(5) schwächer ist als die von H(6), liegt wahrscheinlich an der für H(5) ungünstigeren Lage (und Konkurrenz mit H(6)) zum Akzeptor O(1) (s. Abb. 8.2.2).

Tabelle 8.2.5 Schwingungsabzählung von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Einheitszellen-
gruppe D_2).

Rasse	n	n_T	$n_{T'}$	n_R	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$	n_R	H_2O	n_i	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$	n_i	H_2O	Aktivität
A	42	-	9	3		3		24		3		Raman
B_1	42	1	8	3		3		24		3		Raman, IR
B_2	42	1	8	3		3		24		3		Raman, IR
B_3	42	1	8	3		3		24		3		Raman, IR
Σ	168	3	33	12		12		96		12		

* $3 \nu_{\text{OH}}$, $3 \delta_{\text{IOH}}$, $3 \gamma_{\text{IOH}}$, $3 \nu_{\text{IO}}$, $3 \nu_{\text{IO(H)}}$, $9 \delta_{\text{IO}_6}$

Die beiden Wasserstoffbrücken des Kristallwassermoleküls sind, wie die oben genannten $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände zeigen, ebenfalls unterschiedlich stark. Die größere Stärke der Wasserstoffbrücke $\text{HO}-\text{H}(71) \cdots \text{OIO}_5\text{H}_3^{2-}$ im Vergleich zur Brücke $\text{H}_2\text{IO}_5\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{IO}_5\text{H}_3$ (nach der auf der Basis der $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände und Wasserstoffbrückenwinkel ($\text{O} \cdots \text{O} \cdots \text{O}$ annähernd 104°) (s. Tab. 8.2.4 und 8.2.6) erfolgten Zuordnung) würde bedeuten, dass $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen stärkere Wasserstoffbrückenakzeptoren sind als H_2O -Moleküle. Dies ist höchst ungewöhnlich, weil ein- und zweifach negative geladene Oxoanionen in der Regel schwächere H-Brückenakzeptoren sind als H_2O -Moleküle [126, 138]. Aus diesem Grund kann eine mögliche $\text{HO}-\text{H}(72) \cdots \text{OIO}_5\text{H}_3^{2-}$ -Brücke statt der vorgeschlagenen $\text{HO}-\text{H}(72) \cdots \text{OH}_2$ -Brücke nicht ausgeschlossen werden (s. Tab. 8.2.4). Endgültige Klarheit kann hier jedoch nur eine Neutronenbeugungsstrukturanalyse bringen.

Die Kristallwassermoleküle von $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind wegen der unterschiedlich starken Wasserstoffbrücken der beiden H-Atome relativ stark verzerrt im Vergleich zur C_{2v} -Symmetrie freier H_2O -Moleküle. Dies führt einmal zu einer starken Verringerung der Kopplung der intramolekularen OH-Streckschwingungen zur einer symmetrischen (ν_1) und einer asymmetrischen Streckschwingung (ν_3) des H_2O -Moleküls [126, 139], zum anderen zu einer

Tabelle 8.2.6 Gegenüberstellung der röntgenographisch bestimmten (exp.) und nach Berglund et al. [134], Mikenda [91] sowie Lutz und Jung [92] aus den Wellenzahlen (cm^{-1}) der entkoppelten OD-Streckschwingungen (IR-Daten, 295 K) berechneten (calc.) Abstände $r_{\text{O}\dots\text{O}}$, $r_{\text{O-H}}$ und $r_{\text{H}\dots\text{O}}$ (pm) sowie der nach Libowitzky [136] aus den O–O-Abständen berechneten Wellenzahlen der OH-Streckschwingungen von $\text{CuH}_3\text{IO}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ (s. Abb. 8.2.4).

	ν_{OD} (90 K)	ν_{OD} (295 K)	$r_{\text{O}\dots\text{O}}$ (exp.)	$r_{\text{O}\dots\text{O}}$ [134] (calc.)	$r_{\text{O}\dots\text{O}}$ [91] (calc.)	$r_{\text{H}\dots\text{O}}$ [134] (calc.)	$r_{\text{H}\dots\text{O}}$ [91] (calc.)	$r_{\text{O-H}}$ [92] (calc.)	$\nu_{\text{O-H}}$ [136] (calc.)
$\text{O}(7)\text{--H}(72)\cdots\text{O}(7)^{\text{viii}}$	2564	2570	298,6	293,7	294,3	202,0	199,9	95,6	3546
$\text{O}(7)\text{--H}(71)\cdots\text{O}(4)^{\text{vii}}$	2498	2506	282,6	284,5	283,7	190,7	188,8	96,3	3436
$\text{O}(5)\text{--H}(5)\cdots\text{O}(1)^{\text{vi}}$	2188	2188	270,9	260,6	256,1	161,1	159,6	100,2	3214
$\text{O}(6)\text{--H}(6)\cdots\text{O}(1)^{\text{ix}}$	2024	2010	259,7	252,9	247,3	151,7	150,3	102,5	2711
$\text{O}(4)\text{--H}(4)\cdots\text{O}(2)^{\text{v}}$	1786	1780	258,8	245,9	238,7	142,5	141,2	105,6	2649

Aufspaltung der Deformationsschwingung der HDO-Moleküle in partiell deuterierten Präparaten (δ_{HDO}). So koinzidiert die Wellenzahl von ν_1 von H_2O bei 3382 cm^{-1} (90 K) mit der OH-Streckschwingung von $\text{H}(71)\text{O}(7)\text{D}(72)$ (s. Abb. 8.2.4) und zeigt damit, dass es sich bei ν_1 im Wesentlichen um die Streckschwingung der $\text{O}(7)\text{H}(71)$ -Gruppe handelt. Die erwartete Aufspaltung von δ_{HDO} (hier 1466 und 1429 cm^{-1} , 90 K, s. Abb. 8.2.4) konnte bisher nur bei sehr wenigen anderen Verbindungen nachgewiesen werden, wie z.B. $\text{K}_2\text{SnCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [140, 141] und $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [142]. Die sehr unterschiedliche Intensität der beiden δ_{HDO} -Banden (s. Abb. 8.2.4) lässt darauf schließen, dass in partiell deuterierten Präparaten von $\text{CuH}_3\text{IO}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ die Deuteriumatome an den Positionen der schwächeren, stärker gewinkelten Wasserstoffbrücke angereichert werden (s. hierzu [143]). Dies würde bedeuten, dass die Bande bei 1429 cm^{-1} dem Molekül $\text{H}(72)\text{O}(7)\text{D}(71)$ zugeordnet werden muss.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Nr. Lu140/32-2) und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

**9. Einkristallneutronenbeugungsuntersuchung von
 $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$** **9.1 Einleitung**

Während die mehrdimensionalen anorganischen Wirt-Gast-Verbindungen, zu denen z.B. die schon seit langem bekannten Clathrate oder Intercalationsverbindungen zählen, bereits ausgiebig untersucht wurden, sind die nulldimensionalen anorganischen Wirt-Gast-Verbindungen noch weitestgehend unerforscht. Hierzu gehören unter anderem die Polyoxometallate, von denen in der Bielefelder Arbeitsgruppe von Prof. Müller bisher eine Vielzahl von Verbindungen synthetisiert wurden. Die Polyoxometallate von Molybdän(VI) und Wolfram(VI) haben ein breites Feld der Anwendungen gefunden [144, 145]. So sind diese Verbindungen unter anderem auf dem Gebiet der Medizin, analytischen Chemie und Biochemie, aber auch bei der Katalyse nicht mehr wegzudenken. Röntgeneinkristalluntersuchungen an der Titelverbindung [146] ergaben ein hochsymmetrisches, torusförmiges Riesencluster-Anion. Der zentrale Käfig des Clustermoleküls wird durch 33 Sauerstoffatome aufgespannt. Dabei erfolgt der Zusammenhalt des Käfigs über Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den zwölf terminalen H_2O -Molekülen und den drei μ_2 -OH-Gruppen. Hinzu kommt, daß sich zwischen den Käfigen eine große Anzahl von Kristallwassermolekülen befindet, die die Käfige untereinander mit Wasserstoffbrückenbindungen zusammenhalten. Jedoch ist die genaue Anzahl der Kristallwassermoleküle nicht bekannt. Sie variiert zwischen 54 [146] und 65 Molekülen [147]. Um aber den Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen sowie die Geometrie der Wasserstoffbrücken bestimmen zu können, ist die genaue Kenntnis der Wasserstoffpositionen dringend erforderlich. Um diese zu ermitteln, wurden in Zusammenarbeit mit der Bielefelder Arbeitsgruppe von Prof. Müller erstmalig Neutronenbeugungsexperimente an solch einem Riesencluster durchgeführt.

9.2 Experimentelles

Einkristalle von (NH₄)₂₁[H₃Mo₅₁(MoNO)₆V₆O₁₈₃(H₂O)₁₈]·53H₂O wurden von der Bielefelder Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt. Für die Darstellung wurden 7,46 g (30,8 mmol) Na₂MoO₄·2H₂O, 1,19 g (10,2 mmol) NH₄VO₃ und 12,83 g (184,6 mmol) NH₂OH·HCL in 200 ml Wasser gegeben, welches zuvor mit 9,5 ml einer 3,5 %igen Salzsäure versetzt wurde. Die Mischung wurde für 20 h ohne zu rühren auf 90°C erwärmt und anschließend der dunkelblaue Niederschlag von der heißen Lösung abfiltriert. Nach dem Erkalten des Filtrats auf 20°C bildeten sich daraus nach 7-10 Tagen die Kristalle.

Für das Neutronenexperiment wurde ein Einkristall mit den Maßen 5,9 × 5,2 × 3,3 mm³ herausgesucht und mit Kieselglaswolle in einer Kieselglaskapillare fixiert. Der Einkristall war mit einem dünnen Ölfilm von Santovac S5 Fluid (Edwards, H114-01-001) überzogen, um den Verlust von Kristallwasser während der Messung zu verhindern. Die Messung der Neutronenintensitäten erfolgte am Vierkreisdiffraktometer D19, das speziell für große Elementarzellen geeignet ist, am Institut Max von Laue – Paul Langevin (ILL) in Grenoble. Die verwendete Wellenlänge betrug 1,5350(3) Å (Monochromator: Cu 220). Die Bragg-Intensitätsdaten wurden mit einem zweidimensional ortsempfindlichen Detektor bestehend aus 8192 Zellen gemessen, wobei der Detektor mit sechs bar ³He und einem bar Ar gefüllt ist. Die Datensammlung erfolgte bei 20K. Hierfür wurde der Kristall mit einer Kühlmaschine (Fa. Displex) mit 1 K/min abgekühlt. Während des Abkühlens wurde ununterbrochen der 002-Reflex beobachtet, um zu überprüfen, ob der Kristall die Abkühlphase unbeschadet übersteht. Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm RETREAT [148]. Die Verfeinerung der Struktur wurde mit dem Programm SHELXL97 [21] durchgeführt, wobei für die Streulängen die von Sears [23] ermittelten Werte verwendet wurden. Als Startwert für die Verfeinerung wurden für die Schweratome die Lageparameter aus der Röntgeneinkristalluntersuchung [146] herangezogen. Dabei wurden die röntgenographisch ermittelten Vanadiumlagen nicht mit verfeinert, da Vanadium im Neutronenexperiment nicht beobachtet werden kann. Aus der Differenz-Fourier-Analyse konnten die Wasserstofflagen ermittelt werden, wobei bei der Verfeinerung von einem Startwert von 95 bzw. 100 pm ausgegangen wurde entsprechend für Ammoniumionen bzw. für Wassermoleküle.

9.3 Ergebnisse und Diskussion

Der während des Abkühlvorganges beobachtete 200-Kontrollreflex des (NH₄)₂₁[H₃Mo₅₁(MoNO)₆V₆O₁₈₃(H₂O)₁₈]·53H₂O-Einkristalls zeigte bei einer Temperatur von 240 K eine Zunahme der Intensität von 20%. Dieser Intensitätsgewinn ist auf eine bisher nicht beobachtete Phasenumwandlung zurückzuführen. Die Ursache für die Phasenumwandlung ist offensichtlich nur auf die Wasserstoffatome zurückzuführen, da die Röntgenuntersuchungen bei 193 K durchgeführt wurden und beim Abkühlen der Titelverbindung ein entsprechendes Ergebnis nicht beobachtet werden konnte.

Die mittels Neutronenbeugung durchgeführte Strukturuntersuchung bestätigt die röntgenographisch ermittelten Daten [146, 147]. So kristallisiert (NH₄)₂₁[H₃Mo₅₁(MoNO)₆V₆O₁₈₃(H₂O)₁₈]·53H₂O in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P6₃/mmc (Nr.194) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten des hexagonalen Kristallsystems sind mit $a = 2356,37(13)$ und $c = 2690,55(19)$ pm bei 20K wie erwartet etwas geringer als die Gitterkonstanten bei 173K. Nach der Verfeinerung von 412 Parametern im letzten Zyklus wurden auf der Basis von 1745 symmetrieunabhängigen Reflexen ($I \geq 2\sigma_i$) Gütefaktoren von $R_1 = 13,02 \%$ und $wR_2 = 31,18 \%$ erhalten. Eine Verfeinerung mit besseren Gütefaktoren war nicht möglich, da zum einen die Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe für die verfeinerten Parameter zu gering waren. Des weiteren besitzt Wasserstoff einen sehr großen inkohärenten Streuquerschnitt. Unter der Annahme von 53 Kristallwassermolekülen folgen 458 Wasserstoffatome in der Elementarzelle. Daraus resultiert in Folge des großen inkohärenten Streuquerschnitts ein hoher Untergrund. Dies hat zur Folge, daß bei großen 2θ -Werten nur wenige Reflexe meßbar sind. Hinzu kommt die Tatsache, daß beinahe jedes Wassermolekül in irgendeiner Art fehlgeordnet ist. Es ist aber fast unmöglich, eine Fehlordnung mit so wenig Reflexen zu beschreiben. Die meßtechnischen und kristallographischen Daten der fehlgeordneten Struktur von (NH₄)₂₁[H₃Mo₅₁(MoNO)₆V₆O₁₈₃(H₂O)₁₈]·53H₂O sind in Tabelle 9.1 wiedergegeben. Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind in Tabelle 9.2 und 9.3 aufgelistet. In Tabelle 9.4 sind ausgewählte Atomabstände und -winkel aufgeführt. Die geometrischen Daten für die Ammonium- und H₂O-Moleküle können aus der Tabelle 9.5 entnommen werden.

Tabelle 9.1 Neutroneneinkristalldaten von $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Raumgruppe	P6 ₃ /mmc (Nr. 194)
Gitterkonstanten (pm)	a = 2356,37(13) c = 2690,55(19)
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	12937,7
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Berechnete Dichte (Mg/m ³)	2,711
Kristallabmessungen (mm ³)	5,9 × 5,2 × 3,3
Meßtemperatur (K)	20
Meßbereich θ (°)	2,71 bis 45,68
Indexbereich h k l	-15 ≤ h, ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l, ≤ 25
Gemessene Reflexe	5355
Symmetrieunabhängige Reflex ($I \geq 2\sigma_i$)	1745
Verfeinerte Parameter / Restraints	412 / 49
Gütefaktoren: $R_{\text{all}}, R_{\text{obs}}$	0,1388, 0,1302
$wR_{2,\text{all}}, wR_{2,\text{obs}}$ ^{a)}	0,3201, 0,3118
GooF	1,064
Maximale Reststreuendichte $\Delta\rho$ (barn/fm ³)	1,436×10 ⁻⁶ , -1,141×10 ⁻⁶

^{a)} $w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,1604 \cdot P)^2 + 1020,33 \cdot P]$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 9.2 Lage und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($10^4 \cdot \text{pm}^2$) von $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$, röntgenographisch ermittelte Daten sind kursiv angegeben [4] (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	24 l	-0,0824(4)	0,3241(4)	0,6888(3)	0,027(2)
		<i>-0,0817(1)</i>	<i>0,3248(1)</i>	<i>0,6891(1)</i>	<i>0,028(1)</i>
Mo(2)	24 l	0,0413(3)	0,2579(3)	0,6900(3)	0,022(2)
		<i>0,0423(1)</i>	<i>0,2589(1)</i>	<i>0,6904(1)</i>	<i>0,023(1)</i>
Mo(3)	6 h	0,1827(3)	0,3653(7)	0,7500	0,018(4)
		<i>0,1829(1)</i>	<i>0,3658(1)</i>	<i>0,7500</i>	<i>0,020(1)</i>
Mo(4)	12 k	0,1779(3)	0,3559(5)	0,6302(4)	0,023(3)
		<i>0,1788(1)</i>	<i>0,3576(1)</i>	<i>0,6306(1)</i>	<i>0,021(1)</i>
Mo(5)	24 l	0,0714(4)	0,4068(4)	0,6143(3)	0,030(2)
		<i>0,0718(1)</i>	<i>0,4068(1)</i>	<i>0,6145(1)</i>	<i>0,026(1)</i>
Mo(6)	12 j	0,0670(5)	0,4622(5)	0,7500	0,030(3)
		<i>0,0682(1)</i>	<i>0,4634(1)</i>	<i>0,7500</i>	<i>0,024(1)</i>
Mo(7)	12 k	0,2481(2)	0,4962(5)	0,5678(4)	0,018(3)
		<i>0,2484(1)</i>	<i>0,4968(1)</i>	<i>0,5687(1)</i>	<i>0,020(1)</i>
V(1)	24 l	0,4259	0,5740	0,5710	0,018
V(2)	12 k	0,4207	0,5793	0,5928	0,011
N(100)	12 k	-0,0467(6)	0,4766(3)	0,6034(6)	0,101(5)
		<i>-0,0497</i>	<i>0,4752</i>	<i>0,5987</i>	
N	12 k	0,1537(2)	0,3073(4)	0,5772(4)	0,033(2)
		<i>0,1547(4)</i>	<i>0,3095(7)</i>	<i>0,5769(5)</i>	<i>0,027(4)</i>
O	12 k	0,1369(5)	0,2739(9)	0,5414(7)	0,061(5)
		<i>0,1369(5)</i>	<i>0,2738(9)</i>	<i>0,5410(5)</i>	<i>0,073(6)</i>
O(1)	24 l	-0,1123(4)	0,3772(5)	0,6874(4)	0,032(3)
		<i>-0,1110(5)</i>	<i>0,3785(5)</i>	<i>0,6871(4)</i>	<i>0,038(3)</i>
O(2)	12 j	-0,1206(6)	0,2785(7)	0,7500	0,033(4)
		<i>-0,1187(6)</i>	<i>0,2800(7)</i>	<i>0,7500</i>	<i>0,032(3)</i>
O(3)	24 l	-0,1332(4)	0,2637(4)	0,6487(3)	0,029(2)
		<i>-0,1319(4)</i>	<i>0,2640(4)</i>	<i>0,6496(3)</i>	<i>0,037(2)</i>
O(4)	24 l	-0,0266(4)	0,2674(4)	0,6956(3)	0,029(2)
		<i>-0,0258(4)</i>	<i>0,2686(4)</i>	<i>0,6959(3)</i>	<i>0,030(2)</i>
O(5)	24 l	-0,0072(4)	0,3738(4)	0,6470(3)	0,027(2)
		<i>-0,0055(4)</i>	<i>0,3743(4)</i>	<i>0,6477(3)</i>	<i>0,027(2)</i>

	12 j	-0,0129(6)	0,3862(6)	0,7500	0,024(3)
O(6)		-0,0112(6)	0,3878(6)	0,7500	0,026(3)
O(7)	12 j	0,0340(6)	0,2104(6)	0,7500	0,027(3)
		0,0321(6)	0,2100(6)	0,7500	0,027(3)
O(8)	24 l	0,0205(5)	0,1960(5)	0,6479(4)	0,034(3)
		0,0211(5)	0,1976(4)	0,6492(3)	0,036(2)
O(9)	12 k	0,1440(3)	0,2880(6)	0,6872(5)	0,028(3)
		0,1439(3)	0,2878(6)	0,6867(4)	0,025(3)
O(10)	24 l	0,0847(4)	0,3364(4)	0,6469(3)	0,022(2)
		0,0845(4)	0,3372(4)	0,6473(3)	0,019(2)
O(11)	12 j	0,0920(6)	0,3318(6)	0,7500	0,019(3)
		0,0937(6)	0,3349(6)	0,7500	0,026(3)
O(12)	24 l	0,1651(4)	0,4304(4)	0,6048(3)	0,024(2)
		0,1658(4)	0,4318(4)	0,6052(3)	0,021(2)
O(13)	12 k	0,2087(3)	0,4174(6)	0,6981(4)	0,019(3)
		0,2091(2)	0,4183(5)	0,6993(4)	0,018(3)
O(14)	24 l	0,0435(4)	0,3687(4)	0,5573(3)	0,024(2)
		0,0444(4)	0,3689(4)	0,5579(3)	0,031(2)
O(15)	24 l	0,0917(4)	0,4880(4)	0,6017(3)	0,024(2)
		0,0928(4)	0,4889(4)	0,6026(3)	0,026(2)
O(16)	24 l	0,1061(4)	0,4529(4)	0,6978(3)	0,023(2)
		0,1069(4)	0,4531(4)	0,6986(3)	0,028(2)
O(17)	6 h	0,1286(10)	0,5643(5)	0,7500	0,030(5)
		0,1259(10)	0,5630(5)	0,7500	0,039(5)
O(18)	12 k	0,0169(8)	0,5085(4)	0,6993(13)	0,099(10)
		0,0178(8)	0,5089(4)	0,7014(12)	0,146(14)
O(19)	12 k	0,2692(3)	0,5384(5)	0,6535(4)	0,019(3)
		0,2693(3)	0,5386(6)	0,6549(4)	0,026(3)
O(20)	12 k	0,2289(3)	0,4578(6)	0,5120(5)	0,026(3)
		0,2291(3)	0,4583(7)	0,5136(5)	0,035(3)
O(21)	24 l	0,3352(4)	0,5511(4)	0,5637(3)	0,020(2)
		0,3345(4)	0,5511(4)	0,5651(3)	0,024(2)
O(22)	12 k	0,4039(3)	0,5961(3)	0,6543(4)	0,025(3)
		0,4031(3)	0,5969(3)	0,6557(5)	0,026(3)
O(23)	12 k	0,4399(3)	0,5601(3)	0,5163(4)	0,022(3)
		0,4396(3)	0,5604(3)	0,5170(5)	0,034(3)

N(1)	6 h	-0,2060(7) <i>-0,2090(14)</i>	0,3970(3) <i>0,3955(7)</i>	0,7500 <i>0,7500</i>	0,069(5) <i>0,050(7)</i>
N(2) ^a	12 k	-0,1487(5) <i>-0,1459(8)</i>	0,1487(5) <i>0,1459(8)</i>	0,7347(5) <i>0,7500</i>	0,053(8) <i>0,072(10)</i>
N(3) ^a	12 k	0,0633(5) <i>0,0607(10)</i>	0,1267(10) <i>0,1214(21)</i>	0,5784(9) <i>0,5780(15)</i>	0,075(7) <i>0,168(16)</i>
N(4) ^a	24 l	0,5486(10) <i>0,5489(12)</i>	0,6500(13) <i>0,6493(12)</i>	0,4554(7) <i>0,4541(9)</i>	0,119(9) <i>0,128(8)</i>
O(24) ^a	4 e	0 <i>0</i>	0 <i>0</i>	0,7880(40) <i>0,7096(22)</i>	0,140(40) <i>0,061(16)</i>
O(25)	12 k	-0,1363(3) <i>-0,1341(6)</i>	0,1363(3) <i>0,1341(6)</i>	0,6311(6) <i>0,6330(9)</i>	0,053(5) <i>0,112(8)</i>
O(26) ^a	12 k	0,0474(5) <i>0,0492(10)</i>	0,0947(11) <i>0,0984(20)</i>	0,7665(11) <i>0,7500</i>	0,057(17) <i>0,141(15)</i>
O(27)	12 k	-0,2535(6) <i>-0,2548(10)</i>	0,2535(6) <i>0,2548(10)</i>	0,6101(10) <i>0,6150(14)</i>	0,135(12) <i>0,206(17)</i>
O(28)	4 f	0,3333 <i>0,3333</i>	0,6667 <i>0,6667</i>	0,5056(10) <i>0,4941(26)</i>	0,058(8) <i>0,141(23)</i>
O(29) ^a	24 l	-0,2218(15) <i>-0,2229(21)</i>	0,3470(20) <i>0,3514(20)</i>	0,5557(12) <i>0,5559(16)</i>	0,150(20) <i>0,108(14)</i>
O(30) ^a	12 k	-0,2596(6) <i>-0,2617(11)</i>	0,2596(6) <i>0,2617(11)</i>	0,7267(10) <i>0,7317(15)</i>	0,063(12) <i>0,071(14)</i>
O(31) ^a	24 l	0,6468(12) <i>0,6609(17)</i>	0,7587(13) <i>0,7619(17)</i>	0,4587(10) <i>0,4528(13)</i>	0,079(9) <i>0,216(16)</i>
O(32) ^a	12 k	-0,0825(7) <i>-0,0830(12)</i>	0,0825(7) <i>0,0830(12)</i>	0,7239(12) <i>0,7325(18)</i>	0,077(14) <i>0,096(19)</i>
O(33)	12 k	-0,0427(11) <i>-0,0481(17)</i>	0,0427(11) <i>0,0418(17)</i>	0,6491(16) <i>0,6447(26)</i>	0,169(14) <i>0,338(39)</i>
O(34) ^a	12 i	0,5580(30) <i>0,5608(34)</i>	0,5580(30) <i>0,5608(34)</i>	0,5000 <i>0,5000</i>	0,160(20) <i>0,416(48)</i>
O(35)	4 f	-0,3333 <i>-0,3333</i>	0,3333 <i>0,3333</i>	0,6750(50) <i>0,6856(46)</i>	0,220(70) <i>0,310(62)</i>
O(36)	12 i	0,7460(20) <i>0,7095</i>	0,7460(20) <i>0,7683</i>	0,5000 <i>0,4508</i>	0,105(12) <i>0,149</i>
H(1)	12 k	-0,0750(30)	0,4627(13)	0,6312(16)	0,152
H(2)	12 k	-0,0044(16)	0,4978(8)	0,6160(20)	0,152

H(3)	24 l	-0,0560(20)	0,5065(18)	0,5891(16)	0,152
H(171) ^a	12 k	0,1470(30)	0,5735(15)	0,7200(30)	0,046
H(181)	12 k	-0,0280(40)	0,4858(18)	0,7020(20)	0,148
H(182)	12 k	0,0240(30)	0,5122(16)	0,6580(20)	0,148
H(191)	12 k	0,2492(4)	0,4984(9)	0,6749(7)	0,028
H(192) ^a	24 l	0,3177(10)	0,5583(13)	0,6581(10)	0,028
H(221) ^a	24 l	0,3555(10)	0,5766(15)	0,6565(12)	0,037
H(222)	12 k	0,4169(5)	0,5831(5)	0,6853(7)	0,037
H(11)	12 k	-0,1733(18)	0,4134(9)	0,7253(13)	0,103
H(12)	12 j	-0,2230(20)	0,3518(10)	0,7500	0,103
H(21)	12 j	-0,1858(10)	0,1329(19)	0,7500	0,080
H(31) ^a	24 l	0,0984(18)	0,1500(30)	0,5940(20)	0,112
H(32) ^a	12 k	0,0410(20)	0,0820(40)	0,5380(30)	0,112
H(41) ^a	24 l	0,5680(30)	0,6860(30)	0,4340(20)	0,179
H(42) ^a	24 l	0,5180(30)	0,6540(30)	0,4760(20)	0,179
H(43) ^a	24 l	0,5260(30)	0,6100(20)	0,4370(20)	0,179
H(44) ^a	24 l	0,5810(30)	0,6490(40)	0,4760(20)	0,179
H(251) ^a	24 l	-0,1771(16)	0,1130(20)	0,6096(15)	0,079
H(252)	12 k	-0,1377(9)	0,1377(9)	0,6674(7)	0,079
H(261) ^a	12 j	0,0770(50)	0,1377(19)	0,7500	0,110
H(271) ^a	24 l	-0,2350(50)	0,2920(30)	0,5870(30)	0,202
H(272)	12 k	-0,2315(10)	0,2315(10)	0,6260(30)	0,202
H(281) ^b	12 k	0,3520(9)	0,7040(19)	0,5290(17)	0,087
H(301)	6 h	-0,2406(8)	0,2406(8)	0,7500	0,094
H(302) ^a	12 j	-0,2974(17)	0,2360(30)	0,7500	0,094
H(311) ^a	24 l	0,6110(20)	0,7610(30)	0,4770(20)	0,119
H(312) ^a	24 l	0,6220(30)	0,7127(17)	0,4460(20)	0,119
H(321)	6 h	-0,1001(11)	0,1001(11)	0,7500	0,115
H(322) ^c	24 l	-0,0351(18)	0,1110(50)	0,7330(40)	0,115
H(331)	24 l	-0,0872(18)	0,0110(30)	0,6380(30)	0,254
H(341) ^a	24 l	0,5750(60)	0,6060(30)	0,4980(60)	0,234
H(351)	4 f	-0,3333	0,3333	0,6640(40)	0,080
H(361)	24 l	0,7470(30)	0,7290(30)	0,5020(20)	0,157

- a) Die Lage wurde mit einer Besetzung von 1/2 verfeinert.
 b) Die Lage wurde mit einer Besetzung von 2/3 verfeinert.
 c) Die Lage wurde mit einer Besetzung von 1/4 verfeinert.

Tabelle 9.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($10^2 \cdot \text{pm}^2$) von
 $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$,

Die U_{ij} sind definiert nach $T = \exp [-2\pi^2(\text{h}^2\text{a}^2U_{11}+\dots+2\text{hka}^*\text{b}^*U_{12}+\dots)]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	2,3(5)	1,9(5)	3,1(5)	-0,2(4)	-0,5(4)	0,4(4)
Mo(2)	1,1(4)	1,0(4)	3,2(5)	-0,5(4)	-0,4(3)	-0,3(3)
Mo(3)	1,7(7)	0,9(8)	2,5(9)	0	0	0,5(4)
Mo(4)	2,0(5)	2,2(6)	2,8(7)	0,0(5)	0,0(3)	1,1(3)
Mo(5)	1,6(5)	1,6(4)	5,6(6)	0,8(4)	0,7(4)	0,6(4)
Mo(6)	2,0(7)	2,6(7)	4,0(8)	0	0	0,9(6)
Mo(7)	1,9(4)	1,9(6)	1,7(6)	-0,2(5)	-0,1(2)	0,9(3)
V(1)	1,8	1,8	1,8	0	0	0,9
V(2)	1,1	1,1	1,1	0	0	0,5
N(100)	6,1(9)	8,2(8)	15,3(17)	0,5(5)	0,9(9)	3,1(5)
N	3,5(4)	2,7(5)	3,5(6)	-12(5)	-6(3)	1,4(3)
O	7,0(9)	4,7(11)	5,8(12)	-1,8(11)	-0,9(5)	24(5)
O(1)	2,3(5)	3,2(6)	3,9(6)	0,6(5)	-0,1(4)	1,3(5)
O(2)	2,2(8)	3,1(8)	2,9(8)	0	0	0,2(6)
O(3)	1,7(5)	2,4(6)	3,4(6)	-1,2(4)	-1,3(4)	0,1(5)
O(4)	2,1(5)	1,8(5)	3,7(6)	0,2(4)	0,1(4)	0,2(4)
O(5)	2,8(6)	1,9(5)	2,8(5)	-0,2(4)	-0,3(4)	0,7(4)
O(6)	1,8(7)	2,5(8)	2,4(7)	0	0	0,7(6)
O(7)	2,9(8)	0,9(7)	4,1(9)	0	0	0,7(6)
O(8)	3,0(6)	2,7(5)	4,1(6)	-0,5(5)	-0,4(5)	1,1(5)
O(9)	1,9(6)	2,2(8)	4,5(9)	0,5(6)	0,3(3)	1,1(4)
O(10)	1,3(5)	1,6(5)	3,4(6)	0,3(4)	0,1(4)	0,5(4)
O(11)	1,5(7)	1,9(7)	2,4(8)	0	0	0,9(6)
O(12)	1,2(5)	1,7(5)	3,8(6)	-0,1(4)	-0,2(4)	0,4(4)
O(13)	1,8(5)	1,1(7)	2,6(7)	0,1(5)	0,0(3)	0,6(3)
O(14)	2,0(5)	3,1(5)	2,0(6)	-0,5(4)	-0,1(4)	1,1(4)
O(15)	1,9(5)	2,4(5)	2,8(6)	0,3(4)	0,1(4)	0,9(4)

O(16)	2,3(5)	2,6(5)	2,2(5)	-0,2(4)	-0,4(4)	1,3(4)
O(17)	1,9(12)	0,0(7)	7,9(18)	0	0	0,9(6)
O(18)	0,0(8)	2,4(7)	26,0(30)	0,5(6)	1,0(13)	0,0(4)
O(19)	1,1(5)	1,9(7)	2,8(8)	-0,1(6)	0,0(3)	1,0(4)
O(20)	2,5(5)	1,5(7)	3,5(8)	0,0(6)	0,0(3)	0,7(3)
O(21)	2,1(5)	1,6(5)	2,1(5)	-0,1(4)	-0,1(4)	0,7(4)
O(22)	1,8(5)	1,8(5)	3,8(9)	-0,4(3)	0,4(3)	0,9(6)
O(23)	1,6(5)	1,6(5)	3,0(8)	-0,2(3)	0,2(3)	0,5(6)
N(1)	5,1(12)	7,5(9)	7,3(13)	0	0	2,5(6)
N(2)	5,5(9)	5,5(9)	3,0(20)	-0,1(4)	0,1(4)	1,1(12)
N(3)	8,4(14)	3,8(14)	9,0(20)	-4,1(12)	-2,1(6)	1,9(7)
N(4)	10,1(16)	18,0(20)	7,6(13)	1,1(14)	6,4(12)	6,6(16)
O(25)	0,9(5)	0,9(5)	13,0(16)	-2,3(5)	2,3(5)	-0,4(6)
O(26)	5,7(15)	0,0(13)	10,0(50)	0,7(14)	0,4(7)	0,0(7)
O(27)	19,0(30)	19,0(30)	9,1(19)	3,5(8)	-3,5(8)	15,0(30)
O(28)	4,7(12)	4,7(12)	8,0(20)	0	0	2,4(6)
O(29)	4,2(16)	23,0(50)	8,0(20)	-3,0(20)	0,6(15)	-2,0(20)
O(30)	3,5(13)	3,5(13)	13,0(30)	-1,4(9)	1,4(9)	2,2(16)
O(31)	9,0(20)	10,0(20)	5,8(17)	-5,9(16)	-3,0(15)	4,8(18)
O(32)	2,2(11)	2,2(11)	15,0(40)	3,3(11)	-3,3(11)	-1,4(14)
O(33)	19,0(30)	19,0(30)	15,0(30)	1,0(13)	-1,0(13)	11,0(30)

Tabelle 9.4 Ausgewählte Atomabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome:

i: x, y, -z+3/2

ii: -x+y, y, z

iii: -y+1, -x+1, z

iv: -y+1, x-y+1, z

Mo(1)-Oktaeder

Mo(1) – O(3)	171,0(12)	O(1)–Mo(1)–O(2)	100,2(7)
Mo(1) – O(1)	171,6(13)	O(5)–Mo(1)–O(2)	150,6(6)
Mo(1) – O(5)	192,4(12)	O(3)–Mo(1)–O(6)	167,3(6)
Mo(1) – O(2)	192,7(10)	O(1)–Mo(1)–O(6)	88,5(5)
Mo(1) – O(6)	226,6(11)	O(5)–Mo(1)–O(6)	83,4(4)
Mo(1) – O(4)	230,2(12)	O(2)–Mo(1)–O(6)	74,0(5)
		O(3)–Mo(1)–O(4)	86,1(5)
O(3)–Mo(1)–O(1)	102,8(6)	O(1)–Mo(1)–O(4)	170,6(6)
O(3)–Mo(1)–O(5)	110,7(5)	O(5)–Mo(1)–O(4)	77,4(4)

O(1)–Mo(1)–O(5)	97,7(5)	O(2)–Mo(1)–O(4)	81,4(6)
O(3)–Mo(1)–O(2)	97,9(6)	O(6)–Mo(1)–O(4)	83,0(5)
Mo(2)-Oktaeder			
Mo(2) – O(8)	171,4(12)	O(4)–Mo(2)–O(10)	90,6(5)
Mo(2) – O(4)	173,0(12)	O(7)–Mo(2)–O(10)	152,9(6)
Mo(2) – O(7)	192,3(10)	O(8)–Mo(2)–O(9)	93,0(6)
Mo(2) – O(10)	198,0(11)	O(4)–Mo(2)–O(9)	156,9(6)
Mo(2) – O(9)	215,6(8)	O(7)–Mo(2)–O(9)	88,8(6)
Mo(2) – O(11)	223,3(10)	O(10)–Mo(2)–O(9)	72,7(5)
		O(8)–Mo(2)–O(11)	162,9(6)
O(8)–Mo(2)–O(4)	106,1(6)	O(4)–Mo(2)–O(11)	90,3(5)
O(8)–Mo(2)–O(7)	98,9(6)	O(7)–Mo(2)–O(11)	72,8(5)
O(4)–Mo(2)–O(7)	100,5(6)	O(10)–Mo(2)–O(11)	82,6(4)
O(8)–Mo(2)–O(10)	101,6(6)	O(9)–Mo(2)–O(11)	72,2(5)
Mo(3)-Oktaeder			
Mo(3) – O(13)	175,6(15)	O(13) ⁱ –Mo(3)–O(11)	102,8(3)
Mo(3) – O(13) ⁱ	175,6(15)	O(11) ⁱⁱ –Mo(3)–O(13)	137,1(10)
Mo(3) – O(11) ⁱⁱ	187,0(12)	O(13)–Mo(3)–O(9)	80,3(5)
Mo(3) – O(11)	187,0(12)	O(13) ⁱ –Mo(3)–O(9)	174,2(8)
Mo(3) – O(9)	231,3(6)	O(11) ⁱⁱ –Mo(3)–O(9)	75,5(4)
Mo(3) – O(9) ⁱ	231,3(6)	O(11)–Mo(3)–O(9)	75,6(4)
		O(13)–Mo(3)–O(9) ⁱ	174,2(8)
O(13)–Mo(3)–O(13) ⁱ	105,5(10)	O(11) ⁱⁱ –Mo(3)–O(9) ⁱ	75,5(4)
O(13)–Mo(3)–O(11) ⁱⁱ	102,8(3)	O(11)–Mo(3)–O(9) ⁱ	75,6(4)
O(13) ⁱ –Mo(3)–O(11) ⁱⁱ	102,8(3)	O(9)–Mo(3)–O(9) ⁱ	93,9(8)
O(13)–Mo(3)–O(11)	102,8(3)	O(13) ⁱ –Mo(3)–O(9) ⁱ	80,3(5)
Mo(4)-Pentagonale Bipyramide			
Mo(4) – N	173,8(16)	O(12)–Mo(4)–O(12) ⁱⁱ	70,5(6)
Mo(4) – O(12)	204,2(12)	O(12)–Mo(4)–O(10)	70,4(3)
Mo(4) – O(12) ⁱⁱ	204,2(12)	O(12) ⁱⁱ –Mo(4)–O(10)	140,3(6)
Mo(4) – O(10)	205,7(9)	O(12)–Mo(4)–O(10) ⁱⁱ	140,3(6)
Mo(4) – O(10) ⁱⁱ	205,7(9)	O(12) ⁱⁱ –Mo(4)–O(10) ⁱⁱ	70,4(3)
Mo(4) – O(9)	205,7(16)	O(10)–Mo(4)–O(10) ⁱⁱ	146,1(7)
Mo(4) – O(13)	221,5(15)	O(12)–Mo(4)–O(9)	138,4(4)
		O(12) ⁱⁱ –Mo(4)–O(9)	138,4(4)
N–Mo(4)–O(12)	98,6(6)	O(10)–Mo(4)–O(9)	73,1(4)
N–Mo(4)–O(12) ⁱⁱ	98,6(6)	O(10) ⁱⁱ –Mo(4)–O(9)	73,1(4)
N–Mo(4)–O(10)	93,9(4)	O(12)–Mo(4)–O(13)	81,6(5)
N–Mo(4)–O(10) ⁱⁱ	93,9(4)	O(12) ⁱⁱ –Mo(4)–O(13)	81,6(5)
N–Mo(4)–O(9)	103,1(7)	O(10)–Mo(4)–O(13)	86,0(4)
N–Mo(4)–O(13)	179,7(9)	O(10) ⁱⁱ –Mo(4)–O(13)	86,0(4)

Mo(5)-Oktaeder

Mo(5) – O(14)	173,3(13)	O(15)–Mo(5)–O(12)	90,6(5)
Mo(5) – O(15)	175,7(12)	O(5)–Mo(5)–O(12)	156,5(6)
Mo(5) – O(5)	183,4(12)	O(14)–Mo(5)–O(10)	97,5(5)
Mo(5) – O(12)	200,6(11)	O(15)–Mo(5)–O(10)	154,4(6)
Mo(5) – O(10)	203,4(11)	O(5)–Mo(5)–O(10)	89,0(5)
Mo(5) – O(16)	245,0(12)	O(12)–Mo(5)–O(10)	71,6(4)
		O(14)–Mo(5)–O(16)	175,8(6)
O(14)–Mo(5)–O(15)	102,7(6)	O(15)–Mo(5)–O(16)	81,1(5)
O(14)–Mo(5)–O(5)	99,4(5)	O(5)–Mo(5)–O(16)	78,0(4)
O(15)–Mo(5)–O(5)	102,8(5)	O(12)–Mo(5)–O(16)	85,3(4)
O(14)–Mo(5)–O(12)	96,3(5)	O(10)–Mo(5)–O(16)	79,3(4)

Mo(6)-Oktaeder

Mo(6) – O(16)	175,3(11)	O(16) ⁱ –Mo(6)–O(17)	92,5(5)
Mo(6) – O(16) ⁱ	175,3(11)	O(6)–Mo(6)–O(17)	154,4(9)
Mo(6) – O(6)	183,8(16)	O(16)–Mo(6)–O(18)	90,6(7)
Mo(6) – O(17)	209,8(15)	O(16) ⁱ –Mo(6)–O(18)	157,5(9)
Mo(6) – O(18)	239(2)	O(6)–Mo(6)–O(18)	86,9(6)
Mo(6) – O(18) ⁱ	239(2)	O(17)–Mo(6)–O(18)	72,2(6)
		O(16)–Mo(6)–O(18) ⁱ	157,5(9)
O(16)–Mo(6)–O(16) ⁱ	106,5(8)	O(16) ⁱ –Mo(6)–O(18) ⁱ	90,6(7)
O(16)–Mo(6)–O(6)	102,9(6)	O(6)–Mo(6)–O(18) ⁱ	86,9(6)
O(16) ⁱ –Mo(6)–O(6)	102,9(6)	O(17)–Mo(6)–O(18) ⁱ	72,2(6)
O(16)–Mo(6)–O(17)	92,5(5)	O(18)–Mo(6)–O(18) ⁱ	69,6(14)

Mo(7)-Oktaeder

Mo(7) – O(20)	169,3(17)	O(21)–Mo(7)–O(12) ⁱⁱ	89,3(4)
Mo(7) – O(21)	180,2(11)	O(21)–Mo(7)–O(12) ⁱⁱ	152,7(6)
Mo(7) – O(21) ⁱⁱ	180,2(11)	O(20)–Mo(7)–O(12)	97,3(6)
Mo(7) – O(12) ⁱⁱ	204,5(11)	O(21)–Mo(7)–O(12)	152,7(6)
Mo(7) – O(12)	204,5(11)	O(21) ⁱⁱ –Mo(7)–O(12)	89,3(4)
Mo(7) – O(19)	246,0(15)	O(12) ⁱⁱ –Mo(7)–O(12)	70,4(6)
		O(20)–Mo(7)–O(19)	173,0(7)
O(20)–Mo(7)–O(21)	103,4(5)	O(21)–Mo(7)–O(19)	80,8(4)
O(20)–Mo(7)–O(21) ⁱⁱ	103,4(5)	O(21) ⁱⁱ –Mo(7)–O(19)	80,8(4)
O(21)–Mo(7)–O(21) ⁱⁱ	102,6(7)	O(12) ⁱⁱ –Mo(7)–O(19)	70,0(4)
O(20)–Mo(7)–O(12) ⁱⁱ	97,3(6)	O(12)–Mo(7)–O(19)	70,0(4)

V(1)-Oktaeder

V(1) – O(23)	157,7(12)	O(21)–V(1)–O(15) ⁱⁱ	88,9(4)
V(1) – O(21)	193,5(9)	O(21) ⁱⁱⁱ –V(1)–O(15) ⁱⁱ	160,2(3)
V(1) – O(21) ⁱⁱⁱ	193,6(9)	O(23)–V(1)–O(15) ^{iv}	100,4(4)
V(1) – O(15) ⁱⁱ	196,5(8)	O(21)–V(1)–O(15) ^{iv}	160,2(3)
V(1) – O(15) ^{iv}	196,6(9)	O(21) ⁱⁱⁱ –V(1)–O(15) ^{iv}	88,9(4)

V(1)–O(22)	241,5(12)	O(15) ⁱⁱ –V(1)–O(15) ^{iv}	87,8(5)
		O(23)–V(1)–O(22)	179,2(5)
O(23)–V(1)–O(21)	99,4(4)	O(21)–V(1)–O(22)	80,1(3)
O(23)–V(1)–O(21) ⁱⁱⁱ	99,4(4)	O(21) ⁱⁱⁱ –V(1)–O(22)	80,1(3)
O(21)–V(1)–O(21) ⁱⁱⁱ	87,5(5)	O(15) ⁱⁱ –V(1)–O(22)	80,1(3)
O(23)–V(1)–O(15) ⁱⁱ	100,5(4)	O(15) ^{iv} –V(1)–O(22)	80,1(3)
V(2)-Oktaeder			
V(2)–O(22)	179,1(12)	O(21)–V(2)–O(15) ^{iv}	162,9(3)
V(2)–O(21)	194,1(9)	O(21) ⁱⁱⁱ –V(2)–O(15) ^{iv}	89,3(4)
V(2)–O(21) ⁱⁱⁱ	194,1(9)	O(22)–V(2)–O(15) ⁱⁱ	98,9(4)
V(2)–O(15) ^{iv}	194,5(9)	O(21)–V(2)–O(15) ⁱⁱ	89,3(4)
V(2)–O(15) ⁱⁱ	194,5(8)	O(21) ⁱⁱⁱ –V(2)–O(15) ⁱⁱ	162,9(3)
V(2)–O(23)	220,1(12)	O(15) ^{iv} –V(2)–O(15) ⁱⁱ	89,0(5)
		O(22)–V(2)–O(23)	178,4(5)
O(22)–V(2)–O(21)	98,2(4)	O(21)–V(2)–O(23)	80,7(3)
O(22)–V(2)–O(21) ⁱⁱⁱ	98,2(4)	O(21) ⁱⁱⁱ –V(2)–O(23)	80,7(3)
O(21)–V(2)–O(21) ⁱⁱⁱ	87,2(5)	O(15) ^{iv} –V(2)–O(23)	82,3(3)
O(22)–V(2)–O(15) ^{iv}	98,9(4)	O(15) ⁱⁱ –V(2)–O(15)	82,3(3)
N – O	118,0(19)	Mo(4)–N–O	179,5(12)
V(1) – V(2)	62,43		

Tabelle 9.5 Ausgewählte Atomabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) der Ammoniumionen und H_2O -Moleküle in $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome:

i: x, 1+x-y, z ii: x, 1+x-y, 3/2-z iii: 1+x-y, 1-y, 1-z iv: 1-y, 1+x-y, z
v: y-x, 1-x, z vi: y-1, y-x, 1-z vii: -y, -x, z viii: x, y, 3/2-z
ix: y, x, 1-z

Ammoniummoleküle

N(100) – H(1)	94(2)	H(1)–N(100)–H(2)	105(6)
N(100) – H(2)	93(2)	H(1)–N(100)–H(3)	102(3)
N(100) – H(3)	92(2)	H(2)–N(100)–H(3)	111(3)
N(100) – H(3) ⁱ	92(2)	H(1)–N(100)–H(3) ⁱ	102(3)
		H(2)–N(100)–H(3) ⁱ	111(3)
		H(3)–N(100)–H(3) ⁱ	124(3)
H(1)···O(1)	231,1	N(100)–H(1)···O(1)	136,2
H(1)···O(1) ⁱ	231,1	N(100)–H(1)···O(1) ⁱ	136,2
H(2)···O(18)	227,1	N(100)–H(2)···O(18)	123,2
H(2)···O(15)	242,2	N(100)–H(2)···O(15)	133,6
H(2)···O(15) ⁱ	242,2	N(100)–H(2)···O(15) ⁱ	133,6
N(1) – H(11)	94(2)	H(11)–N(1)–H(12)	106(2)
N(1) – H(11) ⁱⁱ	94(2)	H(11)–N(1)–H(12) ⁱⁱ	106(2)
N(1) – H(12)	93(2)	H(11) ⁱⁱ –N(1)–H(12)	106(2)
N(1) – H(12) ⁱⁱ	93(2)	H(11) ⁱⁱ –N(1)–H(12) ⁱⁱ	106(2)
		H(11)–N(1)–H(11) ⁱⁱ	90(2)
		H(12)–N(1)–H(12) ⁱⁱ	135(2)
H(11)···O(1)	224,9	N(1)–H(11)···O(1)	135,4
H(11)···O(1) ⁱ	224,9	N(1)–H(11)···O(1) ⁱ	135,4
H(11) ⁱⁱ ···O(1)	224,9	N(1)–H(11) ⁱⁱ ···O(1)	135,4
H(11) ⁱⁱ ···O(1) ⁱ	224,9	N(1)–H(11) ⁱⁱ ···O(1) ⁱ	135,4
H(12)···O(30)	199,5	N(1)–H(12)···O(30)	161,7
H(12)···O(30) ⁱⁱ	199,5	N(1)–H(12)···O(30) ⁱⁱ	161,7
H(12) ⁱⁱ ···O(30)	199,5	N(1)–H(12) ⁱⁱ ···O(30)	161,7
H(12) ⁱⁱ ···O(30) ⁱⁱ	199,5	N(1)–H(12) ⁱⁱ ···O(30) ⁱⁱ	161,7
N(4) – H(41)	94(2)	H(41)–N(4)–H(42)	109(2)
N(4) – H(42)	96(2)	H(41)–N(4)–H(43)	111(2)
N(4) – H(43)	95(2)	H(41)–N(4)–H(44)	110(2)
N(4) – H(44)	95(2)	H(42)–N(4)–H(43)	109(2)
		H(42)–N(4)–H(44)	109(2)
		H(43)–N(4)–H(44)	110(2)
H(41)···O(31)	191,0	N(4)–H(41)···O(31)	113,9
H(41)···O(3) ⁱⁱⁱ	244,9	N(4)–H(41)···O(3) ⁱⁱⁱ	153,6
H(42)···O(29) ⁱⁱⁱ	219,9	N(4)–H(42)···O(29) ⁱⁱⁱ	121,9
H(42)···O(23)	232,3	N(4)–H(42)···O(23)	116,8

H(44)···O(34)	204,4	N(4)–H(44)···O(34)	114,3
H(44)···O(14) ^{iv}	241,3	N(4)–H(44)···O(14) ^{iv}	146,2
H ₂ O-Moleküle (Sauerstoffatom am Zentralkäfig)			
O(17) – H(171)	88(7)	Mo(6)–O(17)–H(171)	105(2)
H(171)···O(22) ^v	200,7	O(17)–H(171)···O(22) ^v	177,8
O(18) – H(181)	93(8)	H(181)–O(18)–H(182)	103(5)
O(18) – H(182)	113(8)		
H(181)···O(1)	235,8	O(18)–H(181)···O(1)	135,1
H(181)···O(1) ⁱ	235,8	O(18)–H(181)···O(1) ⁱ	135,1
H(181)···O(15)	245,2	O(18)–H(182)···O(15)	133,2
H(181)···O(15) ⁱ	245,2	O(18)–H(182)···O(15) ⁱ	133,2
O(19) – H(191)	100(2)	H(191)–O(19)–H(192)	105(2)
O(19) – H(192)	100(2)		
H(191)···O(13)	176,6	O(19)–H(191)···O(13)	165,5
H(192)···O(22)	176,5	O(19)–H(192)···O(22)	169,4
O(22) – H(221)	100(2)	H(221)–O(22)–H(222)	106(2)
O(22) – H(222)	99(2)		
H(221)···O(19)	176,6	O(22)–H(221)···O(19)	173,4
H(222)···O(17) ^{iv}	190,2	O(22)–H(222)···O(17) ^{iv}	171,2
Freie H ₂ O-Moleküle			
O(25) – H(251)	102(2)	H(251)–O(25)–H(252)	123(3)
O(25) – H(252)	98(2)		
H(251)···O(31) ^{vi}	237,0	O(25)–H(251)···O(31) ^{vi}	151,3
O(27) – H(271)	100(2)	H(271)–O(27)–H(272)	129(7)
O(27) – H(272)	99(2)		
H(271)···O(29)	144,9	O(27)–H(271)···O(29)	167,6
H(271) ^{vii} ···O(29) ^{vii}	144,9	O(27)–H(271) ^{vii} ···O(29) ^{vii}	167,6
H(272)···O(3)	213,7	O(27)–H(272)···O(3)	134,0
H(272)···O(3) ^{vii}	213,7	O(27)–H(272)···O(3) ^{vii}	134,0
O(28) – H(281)	99(2)	H(281)–O(28)–H(281) ^{iv}	82(2)
H(281)···O(21) ⁱ	231,0	O(28)–H(281)···O(21) ⁱ	143,4
H(281)···O(21) ^{iv}	231,0	O(28)–H(281)···O(21) ^{iv}	143,4
O(30) – H(301)	100(2)	H(301)–O(30)–H(302)	81(4)
O(30) – H(302)	100(2)		
H(301)···O(2)	250,2	O(30)–H(301)···O(2)	121,4
H(301)···O(2) ^{vii}	250,2	O(30)–H(301)···O(2) ^{vii}	121,4

O(31) – H(311)	101(2)	H(311)–O(31)–H(312)	101(6)
O(31) – H(312)	100(2)		
H(311)···O(20) ^{iv}	198,5	O(31)–H(311)···O(20) ^{iv}	177,4
O(32) – H(321)	101(2)	H(321)–O(32)–H(322)	96(7)
O(32) – H(322)	100(2)		
H(322)···O(7)	213,6	O(32)–H(322)···O(7)	139,9
H(322)···O(26) ^{viii}	215,4	O(32)–H(322)···O(26) ^{viii}	133,6
H(322)···O(26)	232,8	O(32)–H(322)···O(26)	136,7
O(33) – H(331)	98(2)	H(331)–O(33)–H(331) ^{vii}	136(6)
O(33) – H(331) ^{vii}	98(2)		
H(331)···O(8)	230,1	O(33)–H(331)···O(8)	143,1
H(331) ^{vii} ···O(8) ^{vii}	230,1	O(33)–H(331) ^{vii} ···O(8) ^{vii}	143,1
O(34) – H(341)	99(2)	H(341)–O(34)–H(341) ^{ix}	72(6)
O(34) – H(341) ^{ix}	99(2)		
H(341)···O(14) ^{iv}	218,3	O(34)–H(341)···O(14) ^{iv}	124,5
H(341) ^{ix} ···O(14) ^v	218,3	O(34)–H(341) ^{ix} ···O(14) ^v	124,5

Bei der Verfeinerung konnten nur die Sauerstoffpositionen von 53 Kristallwassermolekülen ermittelt werden. Dabei haben insbesondere die Sauerstofflagen große Probleme bereitet, die auch schon bei den Röntgenuntersuchungen große isotrope Temperaturparameter aufwiesen [146, 147]. Weiterhin war es nicht möglich, alle Wasserstoffpositionen zu bestimmen. Die Gründe hierfür sind einmal auf den bereits oben erwähnten Mangel an Reflexen und der geschilderten Fehlordnung zurückzuführen. Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Grund liegt in der Dynamik der H₂O-Moleküle. Da die kohärenten Streulängen für Wasserstoff- $b(\text{H}) = -3,739 \text{ fm}$ bzw. für Sauerstoffatome $b(\text{O}) = 5,803 \text{ fm}$ [23] betragen, resultiert daraus, daß sich bei Bewegung der H₂O-Moleküle die unterschiedlichen Streulängen fast aufheben und somit im Neutronenfall die Positionen nur schwierig ermittelt werden können.

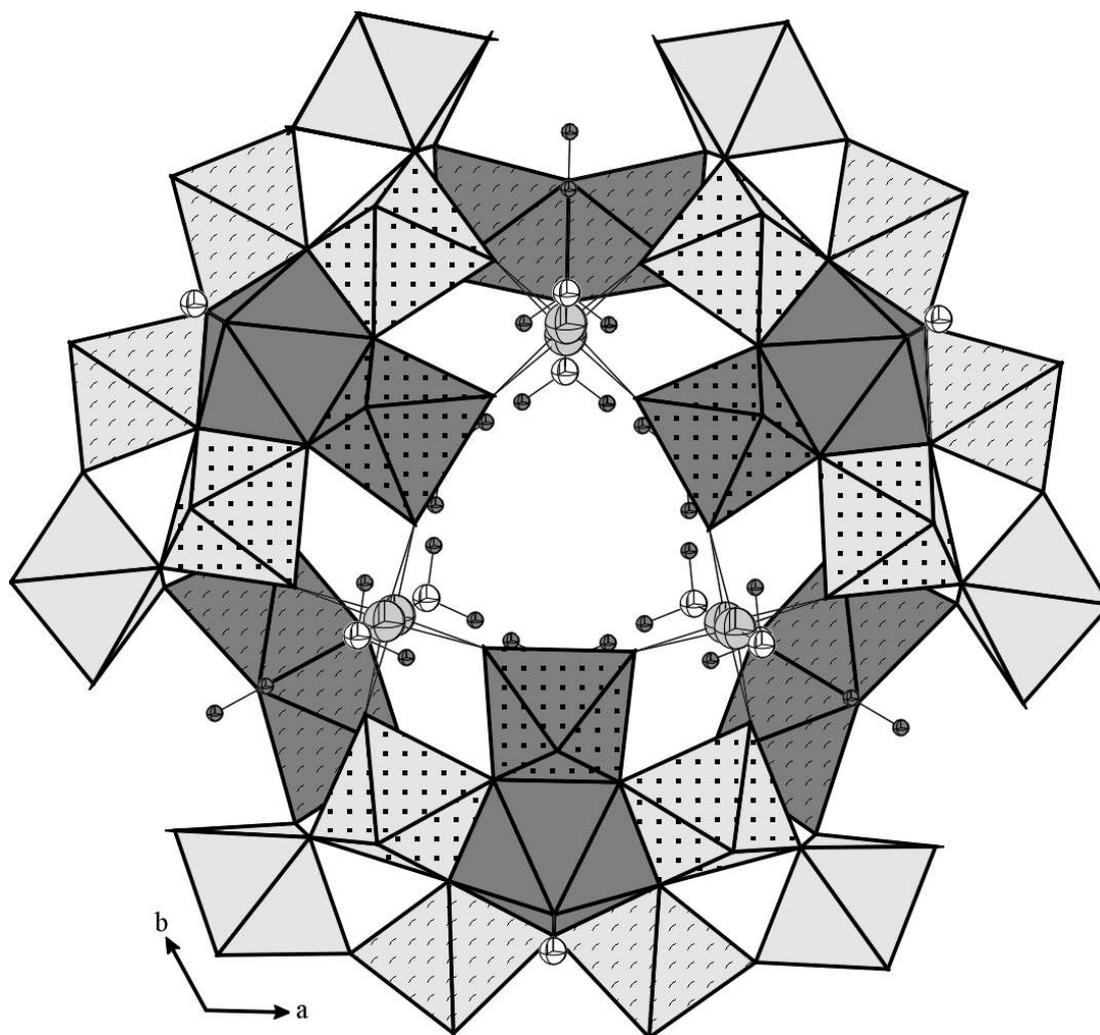


Abbildung 9.1 Verknüpfungen der Molybdänpolyeder innerhalb eines Clusteranions in $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$; große graue Kugeln: fehlgeordnetes Vanadium, weiße Kugeln: Sauerstoff und kleine graue Kugeln: Wasserstoff; Zentralatome der Polyeder: hellgrau Mo(1), hellgrau mit Strichen Mo(2), hellgrau mit Punkten Mo(5), dunkelgrau Mo(4), dunkelgrau mit Strichen Mo(6) und dunkelgrau mit Punkten Mo(7).

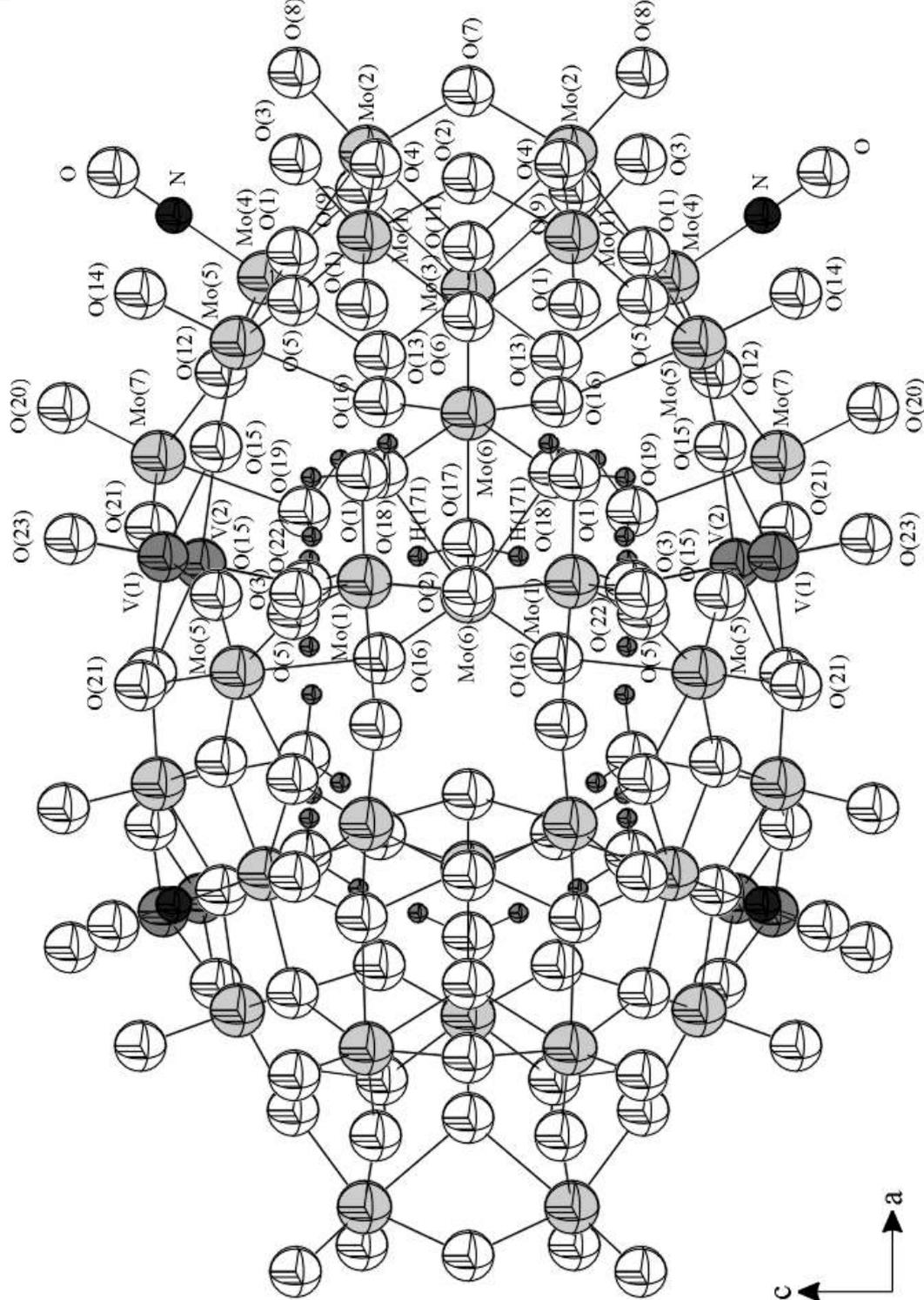


Abbildung 9.2 Struktur des Anions von $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]\cdot 53\text{H}_2\text{O}$; weiße Kugeln: Sauerstoff, hellgraue: Molybdän, große dunkelgraue Kugeln: Vanadium, kleine dunkelgraue Kugeln: Wasserstoff, schwarze Kugeln: Stickstoff.

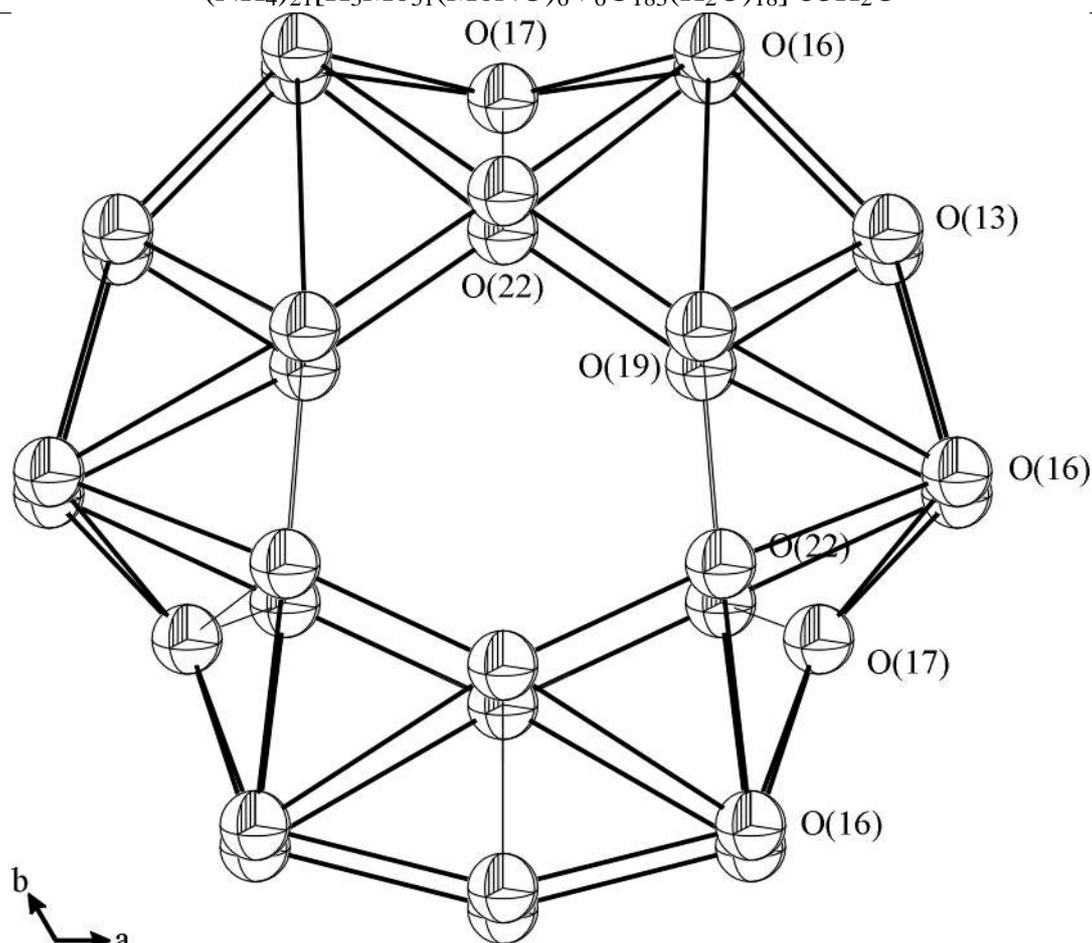


Abbildung 9.3 Zentralkäfig von $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$, Polyeder aufgespannt aus 33 Sauerstoffatomen.

Aufgrund der Überschaubarkeit ist in Abbildung 9.1 nicht die gesamte Elementarzelle von $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ abgebildet, sondern nur das Anion der Titelverbindung dargestellt. Darin wird das Anion durch eine Vielzahl von verschiedenen Polyedern aufgebaut: zwölf $(\text{O}=\text{O})_2\text{MoO}_4$ (Mo(1)), 24 $(\text{O}=\text{O})\text{MoO}_5$ (Mo(2) und Mo(5)), drei MoO_6 (Mo(3)), sechs $\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6$ (Mo(4)), drei $\text{O}_3\{\text{Mo}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}\}\text{O}_3$ (Mo(6)), sechs $(\text{O}=\text{O})\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})$ (Mo(7)) und sechs $(\text{O}=\text{O})\text{VO}_4(\text{H}_2\text{O})$ (V(1) bzw. V(2)). Bei den Polyedern handelt es sich mit Ausnahme von Mo(4) um stark verzerrte Oktaeder. Mo(4) ist durch die zusätzliche Nitrosylgruppe siebenfach koordiniert und bildet somit eine pentagonale Bipyramide. Diese Polyeder sind durch eine komplizierte Verknüpfung über gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen miteinander verbunden und spannen dadurch einen großen ovalen Käfig auf (Abb. 9.2). Die Kantenverknüpfung geht nur von den pentagonalen Bipyramiden aus, wobei alle fünf Kanten aus der Grundfläche beteiligt sind. Diese sternförmigen

Baueinheiten werden durch flächenverknüpfte Oktaeder (Mo(6)) über gemeinsame Ecken kreisförmig verbunden (Abb. 9.1).

Der Hohlraum im Inneren des ovalen Käfigs bzw. des Clusteranions wird durch einen zentralen O₃₃-Polyeder aufgespannt (Abb. 9.3). Dieser setzt sich zusammen aus zwölf terminalen H₂O-Molekülen, drei μ₂-OH-Gruppen der {Mo(μ-H₂O)₂(μ-OH)Mo}-Einheiten und achtzehn μ₂-O-Atomen. Der Hohlraum des O₃₃-Polyeders ist unmittelbar von H₂O-Molekülen begrenzt. Blickt man entlang der c-Achse, so bilden diese H₂O-Moleküle zwei H₂O-Sechsringe aus. Im Inneren des Hohlräumens befindet sich genug Platz, um einen Gast aufnehmen zu können.

Trotz der oben geschilderten Schwierigkeiten konnten die Wasserstofflagen der 18 H₂O-Moleküle, die unmittelbar am Clusteranion gebunden sind, lokalisiert werden. Die Wasserstoffatome sind an den Sauerstoffatomen O(18), O(19) und O(22) als H₂O-Moleküle und am O(17) als Hydroxidgruppe koordiniert (Abb. 9.5). Dabei weisen die Wasserstoffatome H(171), H(192) und H(221) eine Fehlordnung auf, was sich unmittelbar durch eine Halbbesetzung der entsprechenden Wasserstofflagen äußert. Je nach dem, wie die H₂O-Moleküle in der ersten Koordinationssphäre umgeben sind, werden die H₂O-Moleküle bei der Strukturbeschreibung von festen Stoffen in verschiedene Gruppen eingeteilt. Hierbei wird überwiegend das System von Chidambaram [85] verwendet. Danach sind die H₂O-Moleküle ausgehend von O(18) vom Typ B. Dies bedeutet, daß die Sauerstoffatome an zwei Metallionen Mⁿ⁺ gebunden sind und somit tetraedrisch koordiniert sind. Die H₂O-Moleküle der Sauerstoffatome O(19) bzw. O(22) sind vom Typ J. Hierbei sind die Sauerstoffatome nur an einem Metallion Mⁿ⁺ gebunden, wodurch eine pyramidale Anordnung erhalten wird. Die intramolekularen Winkel der H₂O-Moleküle liegen zwischen 103(5) bis 106(2)° und entsprechen somit innerhalb der Standardabweichung dem Winkel von freien H₂O-Molekülen (104,5° [149]). Alle von den Hydroxidgruppen bzw. von den am Clusteranion gebundenen H₂O-Molekülen ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen werden zu Sauerstoffatomen ausgebildet, die ebenfalls direkt an den Zentralkäfig gebunden sind. Dies hat eine zusätzliche Stabilität des Clusteranions zur Folge. Jedoch spielen die H₂O-Moleküle von O(18) nur eine untergeordnete Rolle, da die entsprechenden Wasserstoffbrücken von H(181)···O(1) und H(182)···O(15) mit 235,8 und 245,2 pm nur von schwacher Natur sind. Neben dieser Asymmetrie sind die beiden Wasserstoffbrückenbindungen noch symmetrisch gegabelt.

Bei den H₂O-Molekülen von O(19) und O(22) bilden alle Wasserstoffatome mit einem Winkel von 165,5-173,4° fast eine lineare Wasserstoffbrückenbindung aus. Die H···O-Abstände liegen dabei zwischen 176,5-190,2 pm und gehören somit zu den starken Wasserstoffbrückenbindungen. Hierbei sollte eine besondere Aufmerksamkeit auf die fehlgeordneten Wasserstoffatome H(192) und H(221) gelegt werden, da deren Wasserstoffbrückenbindungen H(192)···O(22) und H(221)···O(19) exakt in der Sechsringlebene liegen und somit das Clusteranion zusätzlich stabilisieren (Abb. 9.4).

Von den erwarteten 42 Ammoniumionen in der Elementarzelle konnten nur 30 lokalisiert werden. Diese sind auf drei Lagen mit unterschiedlichen Symmetriezentren verteilt. Die höchste Symmetrie besitzen die Ammoniumionen N(1) mit C_{2v} gefolgt von N(100) mit C_s bis hin zu N(4) mit C₁. Die Umgebung der Ammoniumionen mit ihren Wasserstoffbrückenbindungen ist in Abbildung 9.6 wiedergeben. Neben der unterschiedlichen Symmetrie unterscheiden sich die drei verschiedenen Ammoniumionen auch durch die verschiedenartige Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen.

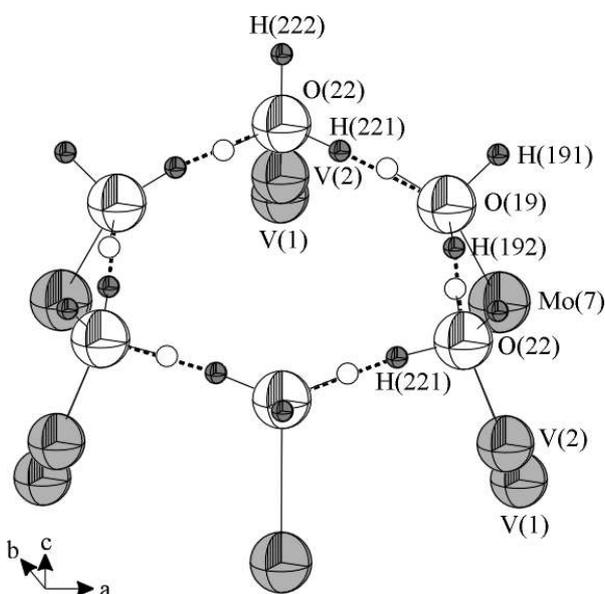


Abbildung 9.4 Sechsring des Zentralkäfigs, leere Kreise geben die leeren Positionen von H(192) und H(221) wieder; --- Wasserstoffbrückenbindungen.

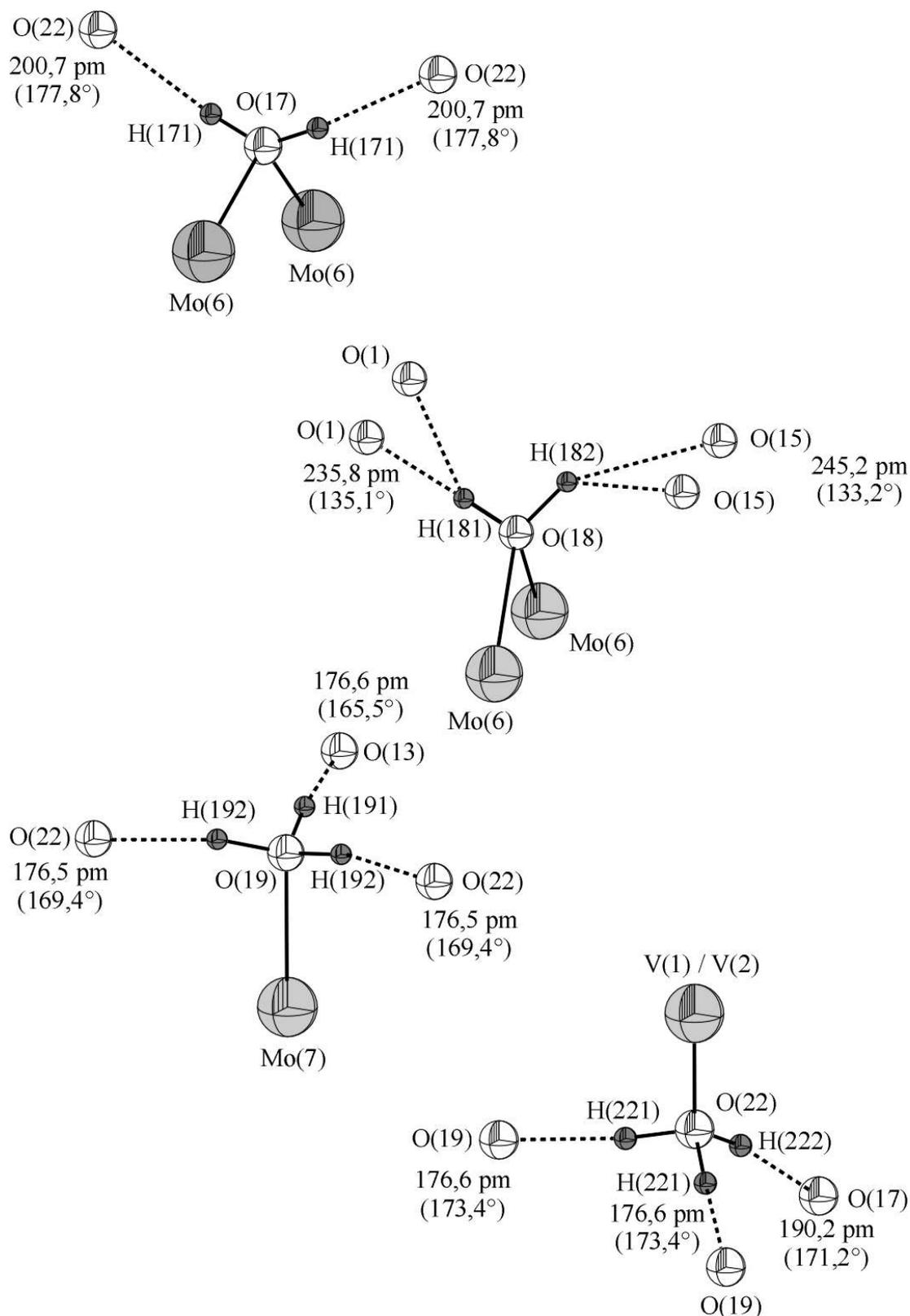


Abbildung 9.5 Umgebung der H_2O -Moleküle O(18), O(19) und O(22) und der Hydroxidgruppe O(17) koordiniert am Zentralkäfig in $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ (H \cdots O-Abstände in pm bzw. O-H \cdots O-Winkel in ° (in runden Klammern)); --- Wasserstoffbrückenbindungen.

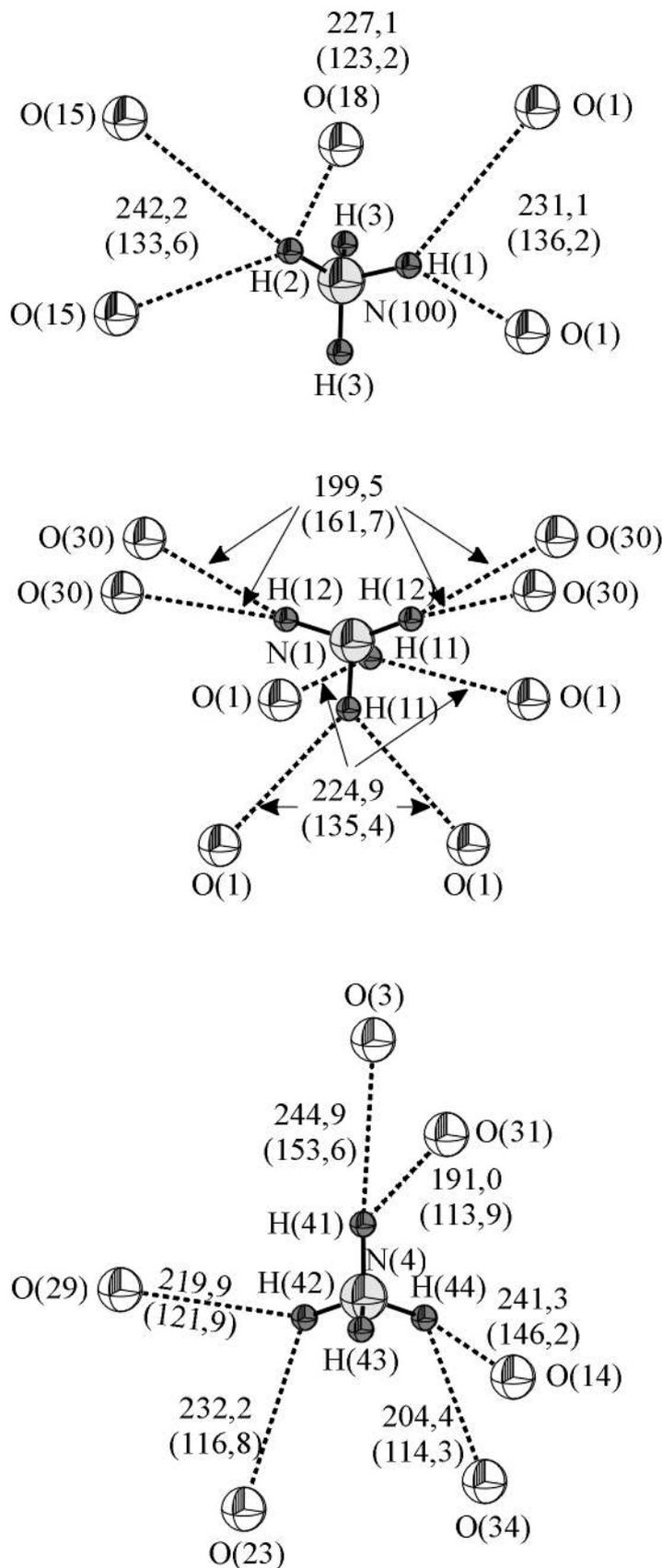


Abbildung 9.6 Umgebung der Ammoniumionen in $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$; weitere Erklärungen s. Abb. 9.4.

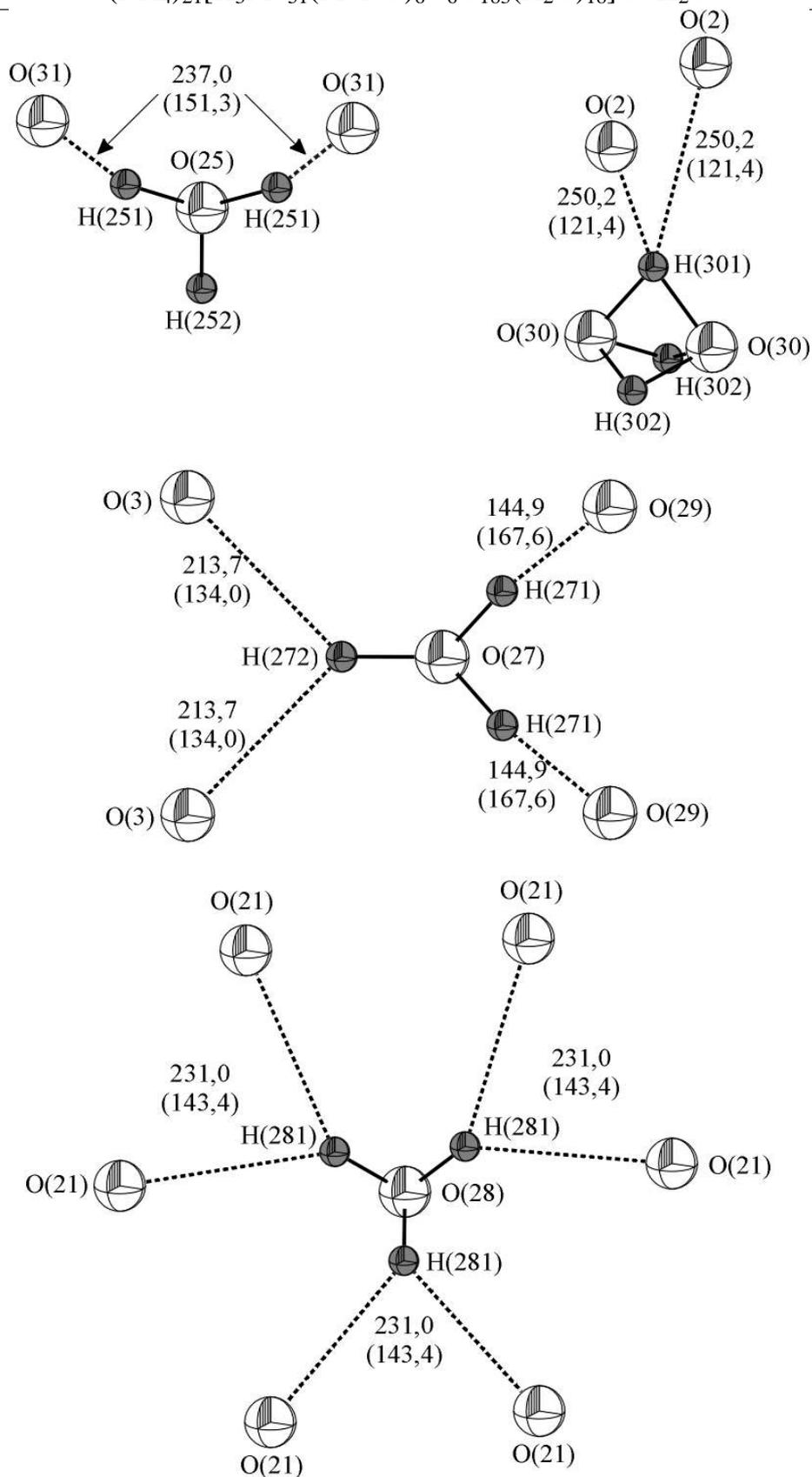


Abbildung 9.7 Umgebung der H_2O -Moleküle mit den Sauerstoffatomen O(25), O(27), O(28) und O(30) in $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]\cdot 53\text{H}_2\text{O}$; weitere Erklärungen s. Abb. 9.4.

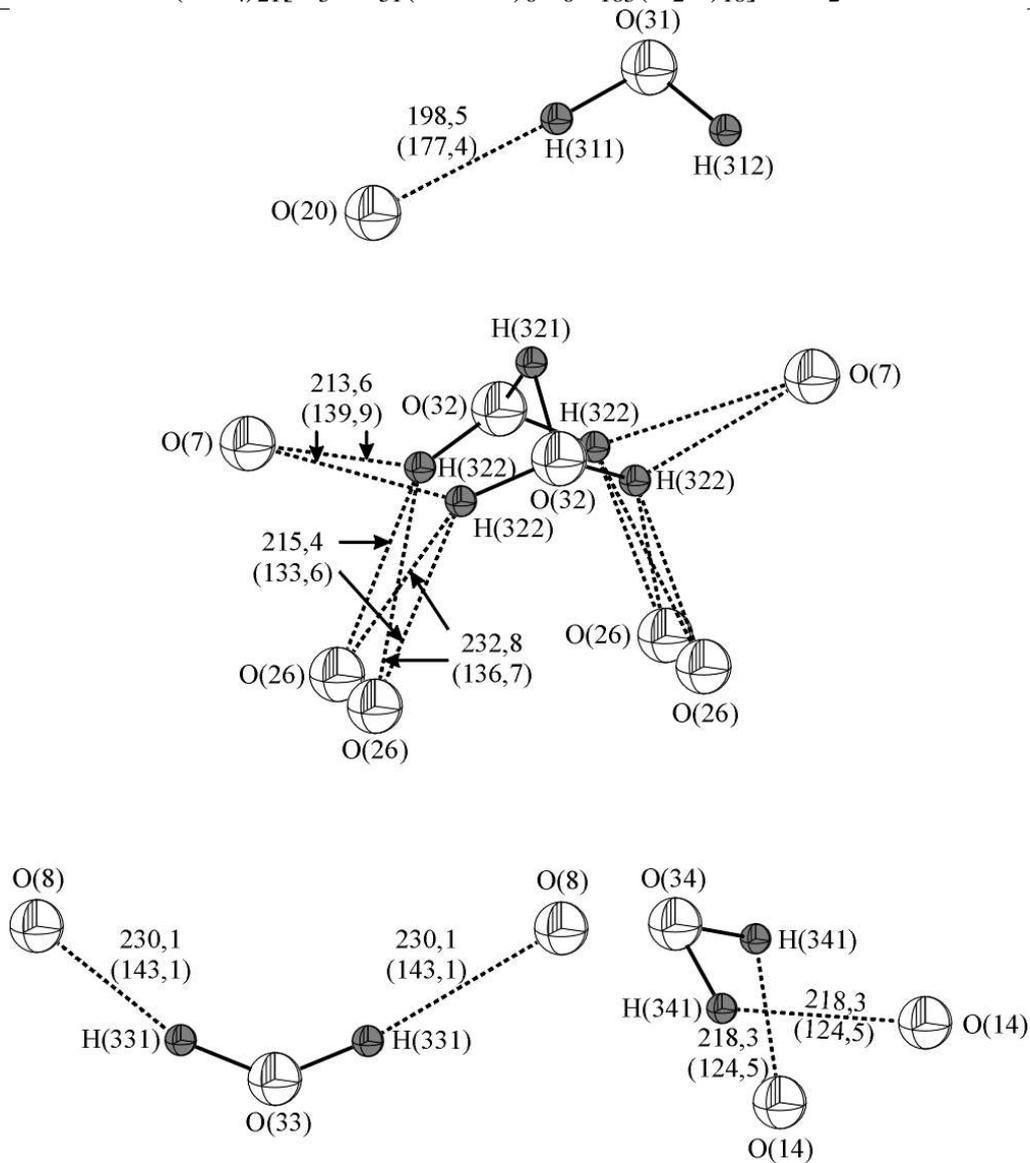


Abbildung 9.8 Umgebung der H_2O -Moleküle mit den Sauerstoffatomen O(31), O(32), O(33) und O(34) in $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$; weitere Erklärungen s. Abb. 9.4.

Während die Protonen der Ammoniumionen mit dem Stickstoffatom N(100) nur Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen des Clusteranions ausbilden, werden bei den verbleibenden Ammoniumionen die eine Hälfte der Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen des Clusteranions und die andere Hälfte zu den Sauerstoffatomen der H_2O -Molekülen verwirklicht. Die Ammoniumionen N(100) befinden sich in einer Lücke auf der Oberfläche des Clusteranions. Alle ausgebildeten Wasserstoffbrücken gehören mit 227,1-242,2 pm zu den schwachen Bindungen, die mit 123,2-136,2° alle gewinkelt sind. Bei den Ammoniumionen mit der höchsten Symmetrie bildet jedes

Wasserstoffatom symmetriebedingt eine symmetrisch gegabelte Brücke aus. Die Wasserstoffatome H(11) bilden mit 224,9 pm schwache, gewinkelte Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Clusteranion aus. H(12) bildet mit 199,5 pm mittelstarke, fast lineare Brücken, in denen die H₂O-Moleküle mit Sauerstoff O(30) als Akzeptor dienen. Bei den Ammoniumionen des N(4) liegen ebenfalls gegabelte Wasserstoffbrücken vor, die allesamt asymmetrisch sind. Die Brückenbindungen variieren dabei von 191,0-244,9 pm, wobei die H(43)-Protonen nicht betroffen sind. Bei allen drei asymmetrisch, gegabelten Brücken werden die kürzeren Bindungen zu den H₂O-Molekülen ausgebildet, während bei den längeren Bindungen die Sauerstoffatome des Clusteranions als Akzeptoren fungieren. Somit kann unter Anbetracht aller Ammoniumionen festgehalten werden, daß die H₂O-Moleküle größere Wasserstoffakzeptoren sind als die Sauerstoffatome im Anionencluster.

Bei den freien H₂O-Molekülen, die um die Clusteranionen gruppiert sind und somit den Zusammenhalt zwischen den Riesenanionen gewährleisten, gab es bei der Verfeinerung die größten Probleme. So weisen nur die H₂O-Moleküle O(31) und O(32) im Rahmen der Standardabweichung den für H₂O typischen Winkel auf. Bei beiden Molekülen ist jeweils immer nur ein Proton an der bzw. den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Alle anderen H₂O-Moleküle zeigen große Abweichungen in ihren Winkeln, verglichen mit dem Winkel von 104,5° für freies H₂O [9]. Die H₂O-Moleküle mit ihren Wasserstoffbrückenbindungen sind in den Abbildungen 9.7 und 9.8 wiedergegeben. Bei den H₂O-Molekülen des O(28) sind die Protonen dermaßen fehlgeordnet, daß zwei Wasserstoffatome auf drei symmetrieäquivalente Positionen verteilt sind. Eine Fehlordnung wird auch bei den H₂O-Molekülen O(25) und O(27) beobachtet, bei denen die Wasserstoffatome H(251) und H(271) symmetriebedingt auf zwei Plätzen sitzen. Die Frage ist nur, ob es sich dabei um eine Fehlordnung oder um Hydroniumionen handelt. Die Gütefaktoren bei der Verfeinerung ergaben keinen Unterschied zwischen H₂O und H₃O⁺. Unter der Annahme, daß die Wasserstoffatome H(252) und H(272) nicht fehlgeordnet sind, wären die Sauerstoffatome trigonal planar von den Wasserstoffatomen umgeben. Allerdings ist die Geometrie von Hydroniumionen pyramidal. Hinzu kommt, daß die Wasserstoffatome H(251) und H(271) bei der Besetzung der Lagen eine deutliche Unterbesetzung aufweisen, die annähernd bei dem halben Wert liegt. Dies bedeutet, daß es sich bei O(25) und O(27) um H₂O-Moleküle handelt.

10. Growth of $M_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ (M = Cd, Zn) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure 160

10. Growth of $M_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ (M = Cd, Zn) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure

Schon während der Diplomarbeit [45] begann die Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Frau I. Okonska-Kozłowska aus Kattowitz (Polen). Damals sollten in der Verbindung CdCr_2Se_4 , die in einer Normspinnellstruktur kristallisiert [150], teilweise Cadmium- durch Galliumionen substituiert werden. Jedoch ergaben sowohl die Röntgeneinkristalluntersuchungen als auch die Mikrosondenuntersuchungen, daß kein Einbau von Gallium stattfand. Nichtsdestoweniger konnte im System $\text{Cd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ein Einbau von Kupfer beobachtet werden [151, 152]. Des weiteren konnte erfolgreich in ZnCr_2Se_4 Gallium eingebaut werden [153], so daß es für notwendig erschien, weitere Versuche zu unternehmen, um Gallium in das System $\text{Cd}_{1-x}\text{Ga}_{2x/3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ einzubauen. Die resultierenden Ergebnisse sind bereits in einer Veröffentlichung zusammengefaßt, so daß hier eine ungekürzte Version wiedergegeben wird [154].

10. Growth of $M_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ (M = Cd, Zn) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure 161
-

Growth of $M_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ (M = Cd, Zn) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure ¹

I. Okonska-Kozłowska and E. Malicka

Institute of Chemistry, Silesian University, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

R. Nagel and H.D. Lutz

Universität - GH- Siegen, Anorganische Chemie I, D-57068 Siegen, Germany

Abstract

Four-element spinel-type selenides with the chemical composition $M_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ (M = Cd, Zn) were grown by the chemical vapour transport method [155-157]. The lattice parameters of the single crystals were determined by the Guinier method. The chemical compositions were established by X-ray microanalyses, X-ray single crystal structure determination, and Raman spectroscopic studies. Optimal conditions were worked out for formation of selenide spinels.

Keywords: Spinel-type; Selenides; Single crystals; Chemical vapour transport; Microprobe; Structure, X-ray; Raman

¹ Dedicated to Professor Reginald Gruehn on the occasion of his 70th birthday.

10.1 Introduction

There are only a few spinel-type single crystals known in the literature that contain four chemical elements. The chemical and physical, e.g. magnetic, properties of spinel-type chromium selenides change dramatically when substituting Ga^{3+} into these compounds. Growing of quaternary spinel-type chromium selenide single crystals requires a special version of the chemical transport method.

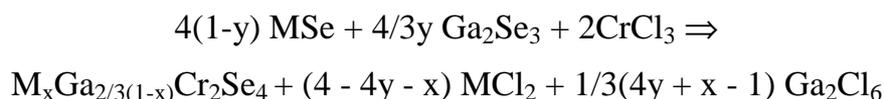
Single crystals with the formula $Cd_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ were obtained by two methods: the flux method and the chemical liquid transport method [158-162]. Single crystals of $Zn_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ were prepared using the method of vapour transport [163, 164]. Our investigations were intended to substitute Cd and Zn by gallium.

The most important objective was to obtain $M_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ (M = Cd, Zn) with maximum substitution by Ga as single crystals and to investigate the influence of doping with Ga on the crystal structure (lattice parameters, distances, and occupation factors). The chemical composition of the crystals should be established by X-ray microprobe analyses, X-ray structure determination, and Raman spectroscopic studies.

10.2 Experimental

10.2.1 Preparation of the substrates and crystal growth

The synthesis of the spinel-type selenides was carried out according to the reaction:



where: M = Cd, Zn and $y = 1 - x$ for $x = 0.1 - 1$.

The single crystals $Cd_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ and $Zn_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ were prepared by the method of vapour transport in fused silica ampoules with anhydrous

10. Growth of $M_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ (M = Cd, Zn) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure

chromium chloride (purity 95 %) as a transporting agent and with the binary selenides CdSe, ZnSe, and Ga_2Se_3 as solid phases.

The binary selenides were synthesised from elemental Zn (purity 99.999 %), Ga (99.999 %), Cd (99.999 %) and Se (99.999 %). The mixtures of the elements were pulverised in an agate mortar in stoichiometric quantities and sealed in fused silica ampoules evacuated to a pressure of about 10^{-3} Pa. The selenides were heated for 6 days at 1073 K, then ground in an agate mortar and heated once more for 6 days at the same temperature as before. X-ray powder analysis showed that all products contained only the synthesised phase.

The selenides thus obtained and the transporting agent (CrCl_3) were mixed and sealed in long fused silica tubes (length 180-200 mm, inner diameter 20 mm) evacuated to about 10^{-3} Pa. The furnace was slowly cooled after six days of heating. The temperatures of crystallisation zone were limited from 1037 to 1069 K ($\text{Cd}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$), the temperatures of solution zone were from 1116 to 1165 K ($\text{Cd}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$) and from 1037 and 1195 K ($\text{Zn}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$). The temperature gradients of these zones were situated between 67 and 96 K, and 32 and 86 K, respectively (see Tables 10.1 and 10.2).

10.2.2 Determination of chemical composition, lattice parameters, Raman spectra, and structure data of the spinel-type single crystals

The chemical composition of the $\text{Cd}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ and $\text{Zn}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ single crystals were determined using an X-ray microprobe analyser. Four single-crystals were chosen for each nominal composition (from one ampoule) and for each single crystal 10 analyses were done. The samples to be analysed were placed on tube segments filled with duracryl. When the plastic material congealed, the surfaces of single crystals were polished. X-ray microprobe analysers JOEL (JCXA 733) (and CSU4) were used: accelerating voltage of electron beam 20 kV, beam current $2 \cdot 10^{-9}$ A. Analysis was made using the spectrometer Link 860. Gallium (purity 99.999 %), zinc (99.999 %), and selenium (99.999 %) were used as standards. The margin of the statistical errors of the microprobe is analyses is about 10 %.

10. Growth of $M_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure 164

Table 10.1 Conditions of growths and chemical composition (X-ray microprobe analysis) and lattice parameters of the obtained single crystals of $\text{Cd}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$.

Assumed composition x^a	$n(\text{CdSe})/$ $n(\text{Ga}_2\text{Se}_3)$	ΔT^b [K]	$T_{c.z}^c$ [K]	Lattice parameter [\AA] ^d	Chemical formula
0.25	1	67	1051	10.7577	$\text{Cd}_{1.01}\text{Ga}_{0.04}\text{Cr}_{1.9}\text{Se}_4$
0.25	1	67	1051	10.741(1) ^e	$\text{Cd}_{0.967}\text{Ga}_{0.022}\text{Cr}_2\text{Se}_4^e$
0.4	2	96	1069	10.7368	$\text{Cd}_{1.06}\text{Ga}_{0.02}\text{Cr}_{1.97}\text{Se}_4$
0.6	4.5	79	1037	10.7414	$\text{Cd}_{0.93}\text{Ga}_{0.005}\text{Cr}_2\text{Se}_4$

^a Composition x assumed from the relation of the starting materials

^b Difference in temperature between the solution and the crystallisation zone

^c Temperature of the crystallisation zone

^d Lattice parameter of ternary CdCr_2Se_4 1074.1 \AA [165]

^e Data from X-ray structure determination (see Table 10.5)

Table 10.2 Conditions of growths and chemical composition (X-ray microprobe analysis) and lattice parameters of the obtained single crystals of $\text{Zn}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$.

Assumed composition x^a	$n(\text{ZnSe})/$ $n(\text{Ga}_2\text{Se}_3)$	ΔT^b [K]	$T_{c.z}^c$ [K]	Lattice parameter [\AA] ^d	Chemical formula
0.4	2	46	1083	10.4932	$\text{Zn}_{1.06}\text{Ga}_{0.013}\text{Cr}_{1.98}\text{Se}_4$
0.5	3	79	1116	10.4952	$\text{Zn}_{1.07}\text{Ga}_{0.009}\text{Cr}_{1.97}\text{Se}_4$
0.6	4.5	82	955	10.4949	$\text{Zn}_{1.05}\text{Ga}_{0.01}\text{Cr}_{1.93}\text{Se}_4$
0.7	7	32	1105	10.4953	$\text{Zn}_{1.15}\text{Ga}_{0.047}\text{Cr}_{1.85}\text{Se}_4$
0.8	12.1	44	1091	10.4936	$\text{Zn}_{1.08}\text{Ga}_{0.007}\text{Cr}_{1.96}\text{Se}_4$

^{a - c} as in Table 10.1

^d Lattice parameter of ternary ZnCr_2Se_4 1049.78 \AA [165]

10. Growth of $M_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure 165

The lattice parameters of the $\text{Cd}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ and $\text{Zn}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ single crystals were determined using the Guinier method. Raman spectra of $\text{Cd}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ single crystals were recorded using the Fourier Transform Raman spectrometer Bruker RFS 100/S (back-scattering geometry) with a Nd:YAG laser (1064 nm).

An X-ray structure determination of a $\text{Cd}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ single-crystal was performed using a Stoe IPDS single-crystal diffractometer with graphite monochromatized $\text{MoK}\alpha$ radiation. All reflections were corrected for Lorentz and polarisation effects. Numerical absorption correction was performed. The structure was refined by full-matrix least squares refinement of positional and anisotropic thermal parameters, occupation factors, extinction coefficients, and scale factor on the basis of scattering factors for neutral atoms by using the program SHELXL 93 [17].

Table 10.3 Thermochemical data of solid (s) and gaseous (g) compounds used for the computations of this work.

Compound	ΔH_{298}^0 [kJ/mol*K]	S_{298}^0 [J/mol*K]	A [J/mol*K]	B [J/mol*K]	C [J/mol*K]	Ref.
$\text{ZnSe}_{(s)}$	-159.030	70.308	50.178	5.775	0	[169]
$\text{CdSe}_{(s)}$	-135.900	96.700	49.900	6.280	0	[173]
$\text{Ga}_2\text{Se}_3_{(s)}$	-405.945	194.184	105.754	35.321	0	[169]
$\text{Se}_{2(g)}$	138.218	246.915	44.612	-2.657	-2.481	[169]
$\text{ZnCl}_{2(g)}$	-265.757	276.628	60.264	0.837	0	[167]
$\text{Zn}_2\text{Cl}_{4(g)}$	-644.795	410.891	0	0	0	[170]
$\text{CdCl}_{2(g)}$	200.100	298.700	45.400	0	0	[173]
$\text{CrCl}_{2(g)}$	-142.290	278.302	60.142	2.218	-2.603	[166]
$\text{CrCl}_{3(g)}$	-331.452	316.804	87.278	-0.715	-12.940	[166]
$\text{Cl}_{2(g)}$	0	223.114	36.921	0.251	-2.880	[171]
$\text{CrCl}_{4(g)}$	-431.892	354.888	107.202	0.472	-10.554	[166]
$\text{GaCl}_{(g)}$	-81.774	240.052	38.008	0	-2.012	[168]
$\text{GaCl}_{2(g)}$	-241.238	300.912	57.970	0.165	-4.733	[172]
$\text{GaCl}_{3(g)}$	-431.575	325.037	83.012	0.062	-7.983	[172]
$\text{Ga}_2\text{Cl}_{6(g)}$	-955.000	500.525	183.0445	-0.158	-18.169	[172]

10. Growth of $M_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ (M = Cd, Zn) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure 166

10.2.3 Computation of equilibrium constants for the chemical transport reactions

The various chemical transport reactions are very important in the chemical transport and in the crystallisation of spinels. The equilibrium constants of these reactions were calculated as a function of T to determine, for example, the transport ability of $CrCl_3$. Experimental thermodynamic data from the literature were used in the calculations (ΔH_{298}^0 : heat of formation, ΔS_{298}^0 : entropy of formation, Cp: molar heat; a, b and c: coefficients in equation $Cp = a + (b \times 10^{-3} T) + (c \times 10^5 T^{-2})$; values are given in Table 3). The transporting agent $CrCl_3$ dissociates to $CrCl_2$, $CrCl_4$, and Cl_2 above 773 K [166, 174]. It is possible to compute the equilibrium coefficients in a heterogeneous system (a gas phase and some solid phases) using the computer program EPCBN [175] or the newer EKVI SYSTEM [176].

Table 10.4 Chemical composition of $Cd_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ monocrystals determined using X-ray microprobe analysis.

Assumed Composition x	Composition [weight %]				Chemical formula
	Cd	Ga	Cr	Se	
0.25	21.38	0.52	18.61	59.49	$Cd_{1.01}Ga_{0.04}Cr_{1.9}Se_4$
0.25	16.54 ^a	2.65 ^a	20.26 ^a	60.54 ^a	$Cd_{0.76}Ga_{0.19}Cr_{2.02}Se_4^a$
0.4	22.11	0.26	19.01	58.62	$Cd_{1.06}Ga_{0.02}Cr_{1.97}Se_4$
0.6	19.92	0.07	19.82	60.19	$Cd_{0.93}Ga_{0.005}Cr_2Se_4$

^a X-ray microprobe analysis data of the crystal used for single-crystal structure determination (see Table 10.6)

10. Growth of $M_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ (M = Cd, Zn) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure 167

10.3 Results and Discussion

Single crystals of $Cd_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ were obtained with concentration of cadmium $x = 0.25, 0.4, \text{ and } 0.6$. Similar temperature conditions were applied for $x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.5$, but instead of expected monocrystals silver sheets with quite regular forms were obtained. Single crystals of $Zn_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ were obtained for $x = 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$.

The obtained spinel-type single crystals had the shape of a regular octahedron of 2 to 5 mm in length. Lattice parameters and composition of the crystals are contained in Tables 10.1, 10.2, 10.4, and 10.5. The lattice constants of spinel-type $M_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ (M = Cd, Zn) are obviously relatively insensitive to the gallium content (see Tables 10.1 and 10.2).

The metal contents of the selenide single crystals under investigation established by microprobe analysis seem to be systematically too large compared to the formula of spinel-type compounds. From the conceivable reason of these findings, viz. systematic error of the microprobe analyses, some Cl content of the transporting agent, and partial impoverishment of selenium at the crystal surfaces, the second can be excluded, the third being likely.

Table 10.5 Chemical composition of $Zn_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ monocrystals determined using X-ray microprobe analysis.

Assumed Composition x	Compostion [weight %]				Chemical formula
	Zn	Ga	Cr	Se	
0.4	14.17	0.18	21.05	64.62	$Zn_{1.06}Ga_{0.013}Cr_{1.98}Se_4$
0.5	14.70	0.13	20.62	64.55	$Zn_{1.07}Ga_{0.009}Cr_{1.97}Se_4$
0.6	14.14	0.14	20.67	65.04	$Zn_{1.05}Ga_{0.01}Cr_{1.93}Se_4$
0.7	15.33	0.67	19.61	64.39	$Zn_{1.15}Ga_{0.047}Cr_{1.85}Se_4$
0.8	14.45	0.10	20.85	64.61	$Zn_{1.08}Ga_{0.007}Cr_{1.96}Se_4$

10. Growth of $M_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ ($M = Cd, Zn$) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure 168

Raman spectra of $Cd_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ single-crystals are shown in Fig. 10.1. They likewise reveal the incorporation of gallium into the spinel-type selenide single crystals. This is shown from the additional bands at 120, 176, 238, and 251 cm^{-1} not observed for ternary $CdCr_2Se_4$. The observed Raman bands of the latter compound resemble those reported in the literature [177]. The additional Raman bands are due to the two-mode behaviour of the modes of species F_{2g} (and of species A_{1g} [178]). The band at 153 cm^{-1} (species E_g), however, is mainly uninfluenced by substitution of Cd by Ga.

The results of the X-ray structure determination of a $Cd_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ single crystal are given in Table 10.6. The fractional co-ordinate $u = 0.2640(1)$ resembles that of ternary $CdCr_2Se_4$ ($u = 0.2642$ [179]). The same is true for the M^I -Se and Cr-Se distances, viz. 2.586(1) Å and 2.543(1) Å compared to 2.586 Å and 2.544 Å respectively [179]. These distances coincide with the characteristic Cd-Se and Cr-Se distances (2.611 Å and 2.536 Å) reported by Kesler [180]. Characteristic Ga-Se and ? (vacancy)- Se distances are 2.337 Å and 2.349 Å [180]. This means that the gallium content of the crystal studied should be relatively small.

The best reliability factor is obtained for a Ga^{3+} occupation factor at the tetrahedral 8a site of 0.022. This means a chemical composition of the crystal studied like $Cd_{0.967}Ga_{0.022}Cr_2Se_4$, that is, there is a relatively small gallium content in accordance with the M^I -Se distance close to that of Cd-Se. The composition of the same crystal determined by X-ray microprobe analysis was $Cd_{0.76}Ga_{0.19}Cr_{2.04}Se_4$. The reason of the relatively large difference of these values, which cannot solely ascribed to systematic and statistical errors of these experiments, is not known so far. It shows the risk of using only one technique in science.

10. Growth of $M_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ (M = Cd, Zn) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure 169

Table 10.6 Crystal, experimental and structural data of a spinel-type single crystal with the composition $\text{Cd}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ with $x = 0.967$ (X-ray data, occupation factor) and $x = 0.76$ (X-ray microprobe of the same crystal).

Space group	Fd-3m.	R_{int}	0.0873
Formula units Z	8	Refinement (least squares)	F^2
Unit cell dimensions a [\AA]	10.740(1)	Parameters	8
D_{cal} [Mg m^{-3}]	5.639	R1 ($I = 2\sigma_I$) [%]	2.94
Crystal size [mm^3]	0.12x0.10x0.10	wR2 ^a ($I = 2\sigma_I$) [%]	7.62
Temperature [K]	293(2)	R1 (all data) [%]	2.99
Absorption coefficient [mm^{-1}]	30.173	wR2 ^a (all data) [%]	7.64
ϑ -range [$^\circ$]	5.37 - 32.80	Goodness of fit	1.322
Index ranges	-16<h,k,l<16	Extinction coefficient	0.0097(8)
Reflections collected	7587	$\Delta\rho_{\text{max}}$	1.573
Independent reflections	138	$\Delta\rho_{\text{min}}$	-1.870

Atom	Site	Occp.	x	y	Z	U_{ii}	U_{ij}
Cd.	8a	0.967	0.1250	0.1250	0.1250	10(1)	0
Ga	8a	0.022	0.1250	0.1250	0.1250	10(1)	0
Cr	16d	1	0.5000	0.5000	0.5000	7(1)	0(0)
Se	32e	1	0.2640(1)	0.2640(1)	0.2640(1)	8(1)	0(0)

^a $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0415 P)^2 + 22.84 P]$ with $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$

10. Growth of $M_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure

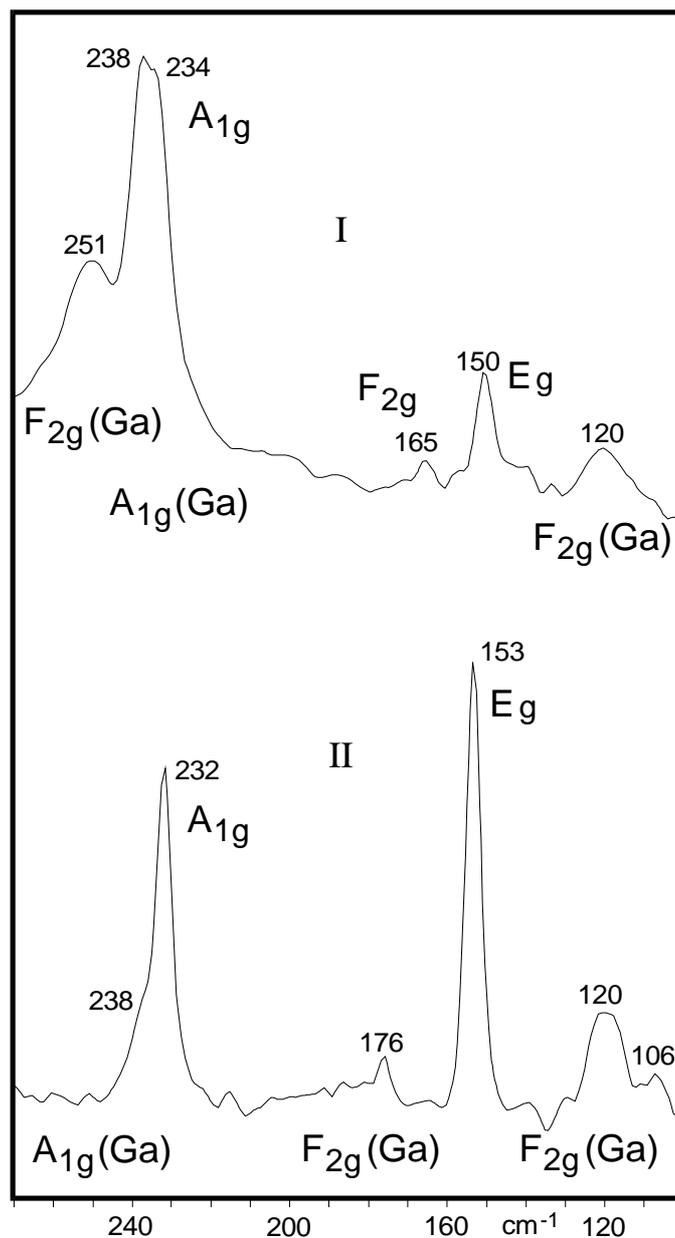


Figure 10.1 Raman spectra of $\text{Cd}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ single crystals (I: $x = 0.25$ (assumed composition, see Table 10.1), $x = 0.76$ (microprobe analysis); II: $x = 0.6$ (assumed)); A_{1g} , E_g , and F_{2g} : species of unit-cell group O_h).

10. Growth of $M_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ ($M = Cd, Zn$) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure

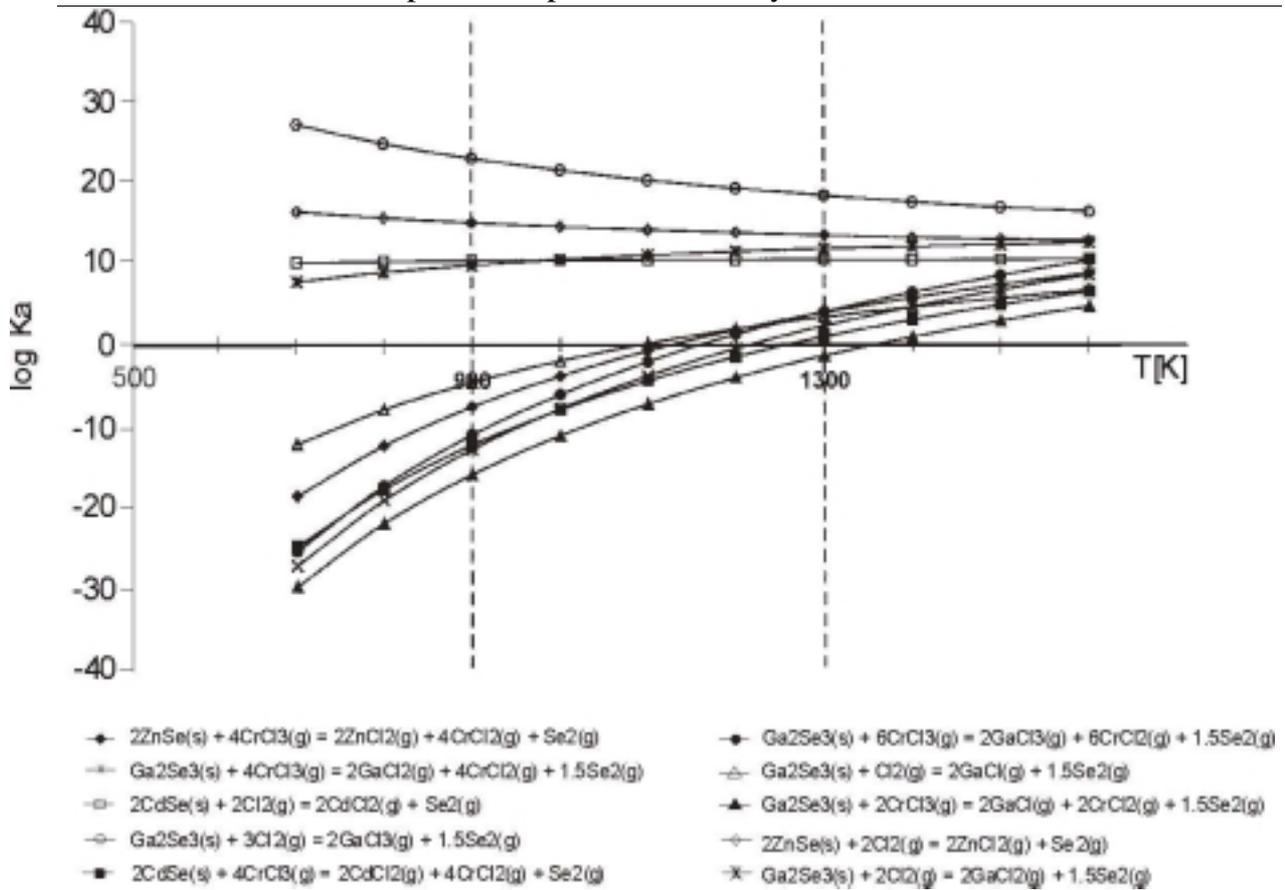


Figure 10.2 Dependence of the equilibrium constant K_a on the reaction temperature T .

For the $CdSe-Ga_2Se_3-CrCl_3$, and $ZnSe-Ga_2Se_3-CrCl_3$ systems (see Figs. 10.2 and 10.3), values of $\log K_a$ for transport reactions are similar to equilibrium state values ($\log K_a \sim 0$). $CrCl_4$, which appears in the transporting ampoule at $T > 500K$, could be a better transporting agent because of its value of $\log K_a$ being close to zero (see Fig. 10.3). Calculated values of $\log K_a$ for Cl_2 were distant from 0 (Fig. 10.2). This fact confirmed that transport of $CdSe$, $ZnSe$ and Ga_2Se_3 happened by $CrCl_3$ or $CrCl_4$ (see Fig. 10.3). The transport ability of chlorine, however, is disadvantageous for these systems (see Fig. 10.2). The $CdSe-Ga_2Se_3-CrCl_3$ and $ZnSe-Ga_2Se_3-CrCl_3$ systems have the same signs of enthalpy and similar values of volatility. Therefore, they fulfil the conditions for the vapour transport and crystallisation of the $M_xGa_{2/3(1-x)}Cr_2Se_4$ ($M = Cd, Zn$) spinel-type single crystals. The chemical transport proceeded from hot to cool zone. This phenomenon confirmed that the reaction was endothermic.

10. Growth of $M_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure 172

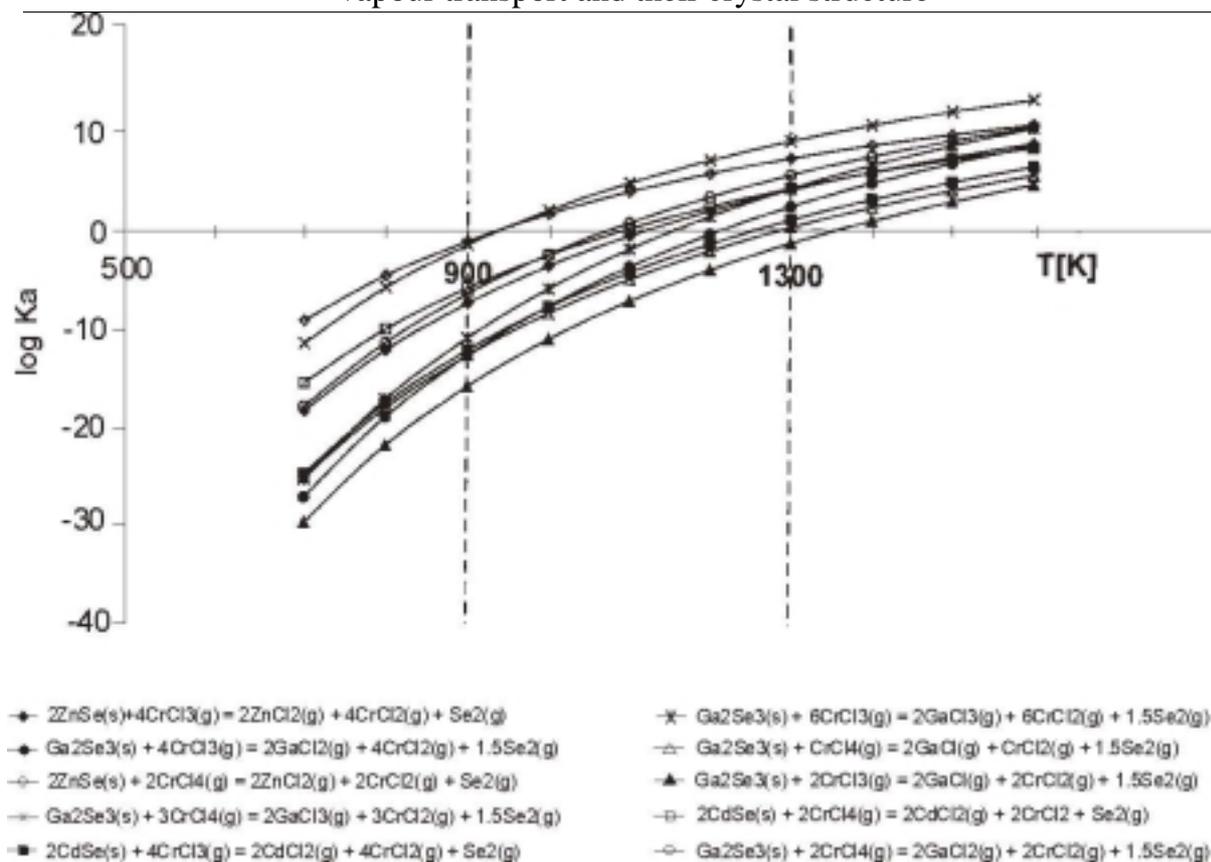


Figure 10.3. Dependence of the equilibrium constant K_a on the reaction temperature T .

10.4 Conclusions

This study was undertaken in order to cover the process of crystal growth and to select appropriate conditions for obtaining single crystals of $\text{Cd}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$, and $\text{Zn}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ via substitution of Cd and Zn by gallium.

The chemical transport of CdSe, ZnSe, and Ga_2Se_3 proceeded from hot to cool zone. It happened by CrCl_3 and CrCl_4 (not by Cl_2) as shown from the equilibrium constants of the respective transport reactions.

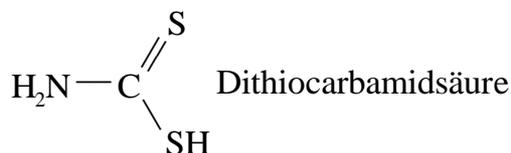
Incorporation of gallium into the grown single crystals has been established by all X-ray microprobe analyses, X-ray structure determination, and Raman spectroscopic studies. The gallium content of the obtained single crystals, however, is smaller than expected from the ratio of the starting selenides.

Acknowledgements

The authors thank Prof. H.J. Deiseroth and Dipl.-Chem. Ch. Reiner for performing the microprobe analyses and Dipl.-Chem. Vera Schellenschläger for recording the Raman spectra.

11. Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen an $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ **11.1 Einleitung**

Die Salze der Dithiocarbaminsäure und ihre Derivate sind eine wichtige Stoffgruppe mit hohem Anwendungspotential in der Industrie.



So werden z.B. die Natrium- und Schwermetallsalze der Dialkyl-dithiocarbamate als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt [181]. Im Pflanzenschutz und in der Holzindustrie haben zahlreiche Dithiocarbamatverbindungen als Fungizide eine große Bedeutung [182]. Ein weiteres, sehr wichtiges Anwendungsgebiet liegt in der Analytischen Chemie. Schon früh wurden die Natriumsalze der disubstituierten Dithiocarbamate als Fällungsreagenzien für Metalle verwendet als Ersatz für die unangenehmen Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs [183]. Daneben sind die Dithiocarbamate gut geeignet, um Schwermetalle aus wässrigen Lösungen zu entfernen [184-187]. Auf diese Weise ist es möglich noch geringe Spuren von Schwermetallen im Wasser nachzuweisen und wenn notwendig mittels Extraktion quantitativ zu entfernen bzw. um Edelmetalle zurückzugewinnen.

Zur Klärung einer strukturchemischen Fragestellung von H. Beer aus dem Arbeitskreis von Prof. Wenclawiak wurde die Kristallstruktur des Bis(N, N di-n-pentyl-dithiocarbamat)palladium(II) bestimmt. Die Verbindung wurde erhalten bei der Variation der Alkylreste am Stickstoff, um die Polarität der Palladiumchelate für die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid zu optimieren [188].

11.2 Experimentelles

Einkristalle von $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ wurden von H. Beer zur Verfügung gestellt. Hierfür wurde zunächst Ammonium[N, N-di(n-Pentyl)dithio-carbamat] durch Umsetzen von 0,2 mol CS_2 mit 0,2 mol N, N-di(n-Pentyl)-amin bei 0°C hergestellt. Das frisch hergestellte Edukt wird in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst und zu einer Suspension von Palladium(II)chlorid in DMSO hinzuge tropft.

Die ausfallenden gelben Kristalle wurden isoliert und in einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol umkristallisiert. Weitere Einzelheiten für die Darstellung der Einkristalle können aus [188] entnommen werden.

Zur Bestimmung der Struktur wurde ein Einkristall mit der Größe $0,62 \times 0,44 \times 0,19 \text{ mm}^3$ herausgesucht und auf dem STOE IPDS Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) bei 173K vermessen. Dabei wurde der Kristall im φ -Bereich von $-1,0$ bis $360,0^\circ$ mit einem φ -Inkrement von $1,0^\circ$ gedreht. Die Belichtungsdauer für jedes einzelne Bild betrug vier Minuten. Die 361 Bilder wurden von dem „Image Plate Detector“, der sich in einem Abstand von 60 mm befand, aufgenommen. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte mit dem Programm X-Red [19] korrigiert. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome mit dem Programmpaket SHELXL97 [21] ermittelt und verfeinert. Mit Hilfe der Differenz-Fourier-Analyse war es nicht möglich, die große Anzahl der Wasserstoffpositionen zu finden. Deshalb wurden die idealisierten Wasserstoffpositionen nach geometrischen Gesichtspunkten ermittelt. Dabei betragen die C-H-Abstände für Methylgruppen 96 pm und für Methylengruppen 97 pm. Die Temperaturparameter für die Wasserstoffatome wurden mit $1,5 U_{\text{eq}}$ des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert.

11.3 Ergebnisse und Diskussion

Auf der Basis von 1254 Reflexen konnte für $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ nach der Least-Squares-Methode ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a = 1970,0(4)$, $b = 1345,9(3)$, $c = 2083,7(4)$ pm und $\beta = 95,46(3)^\circ$ indiziert werden. In der Elementarzelle befinden sich acht Formeleinheiten. Die Elementarzelle ist in Abbildung 11.1 wiedergegeben. Die Reflexstatistik deutet auf eine nichtzentrosymmetrische Raumgruppe hin. Zusammen mit der Auslöschungsbedingung $0k0 \quad k = 2n$ folgt daraus die Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4). Die Kristallstruktur wurde auf der Basis von 26627 symmetrieunabhängigen Reflexen ($I > 2\sigma_I$) bis zu einem $R_1 = 4,20$ bzw. $wR_2 = 9,40\%$ verfeinert. Bei der Verfeinerung der Titelverbindung zeigte sich, daß der zu vermessende Kristall als meroedrischer Zwilling des Typs 1 [189] vorlag. Dabei gehört das Zwillings-

Tabelle 11.1 Kristalldaten und Daten der Strukturverfeinerung von Pd(S₂CN(C₅H₁₁)₂)₂.

Raumgruppe	P2 ₁ (Nr. 4)
Formeleinheiten pro EZ	8
Gitterkonstanten (pm, °)	a = 1970,0(4) b = 1345,9(3) c = 2083,7(4) β = 95,46(3)
Zellvolumen (pm ³)	5500(2)·10 ⁶
Molmasse (g/mol)	2285,1
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1,380
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,990
F(000)	2400
Kristallabmessungen (mm ³)	0,62×0,44×0,19
Meßtemperatur T(K)	173(2)
Diffraktometer	STOE IPDS
Image Plate Abstand (mm)	60
φ-Bereich (°), Δφ (°)	-1,0 – 360,0; 1,0
Meßbereich 2Θ	4,76 - 56,40
Meßbereich h k l	-26 ≤ h ≤ 26; -17 ≤ k ≤ 17; -27 ≤ l ≤ 27
Gemessene Reflexe	97792
Unabhängige Reflexe (I > 2 σ _I)	26627
Verfeinerte Parameter	1058
Absoluter Strukturparameter	0,56(5)
R ₁ , wR ₂ ^{a)} (%) (I > 2 σ _I)	4,20; 9,40
R ₁ , wR ₂ ^{a)} (%) (alle Daten)	8,93; 12,10
„Goodness-of-fit“ (F ²)	1,004
Max. Restelektronendichten (e/10 ⁶ pm ³)	+1,527; -1,044

^{a)} $w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,0452P)^2 + 5,82P]$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 11.2 Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter (pm²·10⁴) von Pd(S₂CN(C₅H₁₁)₂)₂ (Standardabweichungen in Klammern);

$$U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2a	0,6294(1)	0,3318(1)	0,4482(1)	0,024(1)
S(11)	2a	0,5423(2)	0,2388(3)	0,3985(1)	0,036(1)
S(12)	2a	0,5834(2)	0,2488(3)	0,5317(2)	0,033(1)
S(13)	2a	0,7185(2)	0,4243(2)	0,4976(1)	0,030(1)
S(14)	2a	0,6737(2)	0,4153(2)	0,3648(1)	0,029(1)
C(1)	2a	0,5254(6)	0,2004(9)	0,4739(6)	0,031(3)
C(2)	2a	0,7353(5)	0,4640(8)	0,4210(4)	0,024(2)
Pd(2)	2a	0,3785(1)	0,8321(1)	0,0734(1)	0,025(1)
S(21)	2a	0,2941(2)	0,9343(2)	0,0256(1)	0,029(1)
S(22)	2a	0,3331(2)	0,9093(2)	0,1593(1)	0,030(1)
S(23)	2a	0,4650(2)	0,7311(2)	0,1208(1)	0,034(1)
S(24)	2a	0,4227(2)	0,7545(3)	-0,0117(1)	0,033(1)
C(3)	2a	0,2760(5)	0,9694(8)	0,1022(4)	0,023(2)
C(4)	2a	0,4796(6)	0,6995(8)	0,0435(6)	0,030(3)
Pd(3)	2a	0,1229(1)	0,3312(1)	0,1835(1)	0,027(1)
S(31)	2a	0,0316(2)	0,2470(3)	0,1331(1)	0,034(1)
S(32)	2a	0,0782(2)	0,2439(3)	0,2655(1)	0,030(1)
S(33)	2a	0,2139(2)	0,4165(3)	0,2347(1)	0,039(1)
S(34)	2a	0,1682(2)	0,4188(3)	0,1016(1)	0,034(1)
C(5)	2a	0,0179(5)	0,2039(9)	0,2082(5)	0,023(2)
C(6)	2a	0,2275(6)	0,4605(10)	0,1594(6)	0,035(3)
Pd(4)	2a	0,8741(1)	0,8312(1)	0,3086(1)	0,027(1)
S(41)	2a	0,9574(2)	0,7244(2)	0,3538(1)	0,028(1)
S(42)	2a	0,9190(2)	0,7582(2)	0,2217(1)	0,030(1)
S(43)	2a	0,7899(2)	0,9375(3)	0,2640(1)	0,032(1)
S(44)	2a	0,8300(2)	0,9048(3)	0,3955(2)	0,034(1)
C(7)	2a	0,9739(6)	0,6991(9)	0,2765(5)	0,026(2)
C(8)	2a	0,7746(6)	0,9650(10)	0,3410(6)	0,034(3)
N(1)	2a	0,4762(5)	0,1401(8)	0,4868(5)	0,032(2)
N(2)	2a	0,7850(5)	0,5186(7)	0,4071(4)	0,023(2)
N(3)	2a	0,2276(5)	0,0250(8)	0,1169(4)	0,028(2)
N(4)	2a	0,5293(5)	0,6410(8)	0,0288(4)	0,032(2)

N(5)	2a	0,9654(5)	0,1464(7)	0,2204(4)	0,027(2)
N(6)	2a	0,2795(5)	0,5169(9)	0,1467(4)	0,035(2)
N(7)	2a	0,0220(5)	0,6375(7)	0,2606(4)	0,027(2)
N(8)	2a	0,7240(5)	0,0244(8)	0,3572(5)	0,035(2)
C(10)	2a	0,4286(6)	0,1007(12)	0,4350(6)	0,048(3)
C(11)	2a	0,4607(5)	0,0057(9)	0,4032(6)	0,065(4)
C(12)	2a	0,4096(5)	-0,0351(8)	0,3507(5)	0,047(2)
C(13)	2a	0,4479(7)	-0,1040(9)	0,3091(5)	0,069(4)
C(14)	2a	0,4958(8)	-0,0765(15)	0,2639(7)	0,087(5)
C(15)	2a	0,4637(6)	0,1182(9)	0,5527(6)	0,035(3)
C(16)	2a	0,4170(6)	0,1903(9)	0,5799(5)	0,030(3)
C(17)	2a	0,4071(6)	0,1750(10)	0,6511(5)	0,031(3)
C(18)	2a	0,3534(8)	0,2443(12)	0,6760(5)	0,046(3)
C(19)	2a	0,3444(8)	0,2284(10)	0,7473(6)	0,053(3)
C(20)	2a	0,8395(5)	0,5496(9)	0,4543(5)	0,026(2)
C(21)	2a	0,8373(4)	0,6602(8)	0,4709(4)	0,031(2)
C(22)	2a	0,7831(6)	0,6829(13)	0,5149(7)	0,081(5)
C(23)	2a	0,7964(7)	0,6810(20)	0,5799(6)	0,226(15)
C(24)	2a	0,7531(5)	0,7075(10)	0,6299(4)	0,045(3)
C(25)	2a	0,7932(6)	0,5455(9)	0,3394(4)	0,027(2)
C(26)	2a	0,8346(6)	0,4639(10)	0,3059(5)	0,030(3)
C(27)	2a	0,8341(7)	0,4903(10)	0,2343(5)	0,034(3)
C(28)	2a	0,8770(7)	0,4225(12)	0,1994(6)	0,047(3)
C(29)	2a	0,8744(7)	0,4472(11)	0,0274(4)	0,049(3)
C(30)	2a	0,1792(6)	0,0660(9)	0,0653(5)	0,026(2)
C(31)	2a	0,2044(5)	0,1582(8)	0,0341(4)	0,037(3)
C(32)	2a	0,1536(7)	0,2014(11)	-0,0169(6)	0,057(4)
C(33)	2a	0,1815(6)	0,2837(7)	-0,0585(4)	0,042(3)
C(34)	2a	0,2329(9)	0,2422(14)	-0,1017(6)	0,084(5)
C(35)	2a	0,2150(6)	0,0445(10)	0,1849(5)	0,030(3)
C(36)	2a	0,1640(6)	0,9662(10)	0,2074(5)	0,031(3)
C(37)	2a	0,1561(6)	0,9810(10)	0,2794(5)	0,030(3)
C(38)	2a	0,1005(7)	0,9172(10)	0,3020(5)	0,037(3)
C(39)	2a	0,0924(8)	0,9314(13)	0,3728(6)	0,058(4)
C(40)	2a	0,5840(6)	0,6041(10)	0,0783(6)	0,045(3)
C(41)	2a	0,5766(9)	0,4982(9)	0,0951(5)	0,081(5)

C(42)	2a	0,5323(4)	0,4668(5)	0,1383(3)	0,029(2)
C(43)	2a	0,5495(3)	0,4988(4)	0,2084(3)	0,026(1)
C(44)	2a	0,5092(9)	0,4406(13)	0,2501(8)	0,121(8)
C(45)	2a	0,5378(7)	0,6187(9)	-0,0388(6)	0,035(3)
C(46)	2a	0,5800(7)	0,6922(10)	-0,0689(5)	0,034(3)
C(47)	2a	0,5829(6)	0,6755(10)	-0,1411(5)	0,033(3)
C(48)	2a	0,6282(7)	0,7475(11)	-0,1737(5)	0,036(3)
C(49)	2a	0,6295(7)	0,7280(12)	-0,2448(6)	0,050(3)
C(50)	2a	0,9104(5)	0,1185(10)	0,1714(5)	0,031(2)
C(51)	2a	0,9117(4)	0,0133(10)	0,1531(5)	0,047(3)
C(52)	2a	0,9688(3)	0,9733(5)	0,1118(3)	0,023(1)
C(53)	2a	0,9531(3)	0,0060(4)	0,0423(2)	0,018(1)
C(54)	2a	0,0039(8)	0,9457(14)	0,0012(6)	0,077(5)
C(55)	2a	0,9572(6)	0,1201(9)	0,2875(5)	0,030(3)
C(56)	2a	0,9183(6)	0,1939(9)	0,3220(5)	0,028(2)
C(57)	2a	0,9144(7)	0,1696(10)	0,3925(5)	0,034(3)
C(58)	2a	0,8711(6)	0,2420(11)	0,4284(5)	0,035(3)
C(59)	2a	0,8667(6)	0,2211(11)	0,4975(5)	0,050(3)
C(60)	2a	0,3305(7)	0,5461(12)	0,1956(6)	0,061(4)
C(61)	2a	0,3196(12)	0,6491(9)	0,2239(4)	0,152(9)
C(62)	2a	0,2990(16)	0,6662(15)	0,2738(6)	0,260(17)
C(63)	2a	0,2955(7)	0,7477(18)	0,3158(6)	0,153(9)
C(64)	2a	0,2452(9)	0,7223(15)	0,3665(8)	0,098(7)
C(65)	2a	0,2904(7)	0,5477(10)	0,0802(6)	0,037(3)
C(66)	2a	0,3331(6)	0,4685(10)	0,0474(6)	0,035(3)
C(67)	2a	0,3392(6)	0,4897(10)	-0,0227(5)	0,035(3)
C(68)	2a	0,3877(7)	0,4235(11)	-0,0525(6)	0,050(3)
C(69)	2a	0,3898(9)	0,4437(12)	-0,1258(5)	0,081(5)
C(70)	2a	0,0706(6)	0,5907(10)	0,3110(5)	0,033(3)
C(71)	2a	0,0435(3)	0,4995(8)	0,3394(4)	0,029(2)
C(72)	2a	0,0981(5)	0,4587(9)	0,3894(4)	0,036(3)
C(73)	2a	0,0728(9)	0,3843(14)	0,4309(7)	0,087(5)
C(74)	2a	0,0254(6)	0,4137(11)	0,4790(6)	0,051(3)
C(75)	2a	0,0348(6)	0,6195(9)	0,1939(5)	0,030(3)
C(76)	2a	0,0817(6)	0,6908(10)	0,1687(5)	0,036(3)
C(77)	2a	0,0912(7)	0,6835(11)	0,0975(6)	0,038(3)

C(78)	2a	0,1435(8)	0,7535(13)	0,0729(6)	0,052(4)
C(79)	2a	0,1514(9)	0,7366(11)	0,0017(6)	0,060(4)
C(80)	2a	0,6752(6)	0,0643(10)	0,3092(5)	0,038(3)
C(81)	2a	0,6953(9)	0,1660(11)	0,2842(7)	0,089(5)
C(82)	2a	0,6512(6)	0,2107(10)	0,2359(6)	0,068(3)
C(83)	2a	0,6768(6)	0,2879(7)	0,1903(5)	0,054(2)
C(84)	2a	0,7246(8)	0,2380(17)	0,1378(7)	0,101(6)
C(85)	2a	0,7158(7)	0,0406(10)	0,4243(6)	0,039(3)
C(86)	2a	0,6675(6)	0,9638(10)	0,4509(5)	0,030(2)
C(87)	2a	0,6643(7)	0,9793(11)	0,5222(5)	0,037(3)
C(88)	2a	0,6149(8)	0,9130(12)	0,5494(6)	0,046(3)
C(89)	2a	0,6102(8)	0,9280(13)	0,6204(6)	0,061(4)
H(101)	2a	0,4185	0,1515	0,4024	0,072
H(102)	2a	0,3862	0,0823	0,4521	0,072
H(111)	2a	0,5024	0,0242	0,3850	0,098
H(112)	2a	0,4716	-0,0447	0,4358	0,098
H(121)	2a	0,3888	0,0188	0,3249	0,071
H(122)	2a	0,3738	-0,0712	0,3697	0,071
H(131)	2a	0,4722	-0,1500	0,3388	0,103
H(132)	2a	0,4131	-0,1428	0,2844	0,103
H(141)	2a	0,5382	-0,0573	0,2871	0,130
H(142)	2a	0,4778	-0,0218	0,2381	0,130
H(143)	2a	0,5032	-0,1321	0,2366	0,130
H(151)	2a	0,5068	0,1180	0,5794	0,052
H(152)	2a	0,4443	0,0521	0,5544	0,052
H(161)	2a	0,3728	0,1862	0,5552	0,045
H(162)	2a	0,4345	0,2568	0,5745	0,045
H(171)	2a	0,4504	0,1858	0,6765	0,047
H(172)	2a	0,3937	0,1067	0,6576	0,047
H(181)	2a	0,3667	0,3127	0,6696	0,069
H(182)	2a	0,3100	0,2334	0,6509	0,069
H(191)	2a	0,3312	0,1608	0,7540	0,079
H(192)	2a	0,3097	0,2723	0,7600	0,079
H(193)	2a	0,3866	0,2420	0,7726	0,079
H(201)	2a	0,8828	0,5347	0,4380	0,039
H(202)	2a	0,8368	0,5112	0,4934	0,039

H(211)	2a	0,8814	0,6803	0,4916	0,046
H(212)	2a	0,8286	0,6983	0,4315	0,046
H(221)	2a	0,7657	0,7486	0,5034	0,122
H(222)	2a	0,7460	0,6366	0,5041	0,122
H(231)	2a	0,8367	0,7223	0,5886	0,340
H(232)	2a	0,8110	0,6138	0,5899	0,340
H(241)	2a	0,7507	0,7785	0,6335	0,067
H(242)	2a	0,7717	0,6800	0,6703	0,067
H(243)	2a	0,7081	0,6814	0,6190	0,067
H(251)	2a	0,8168	0,6086	0,3384	0,040
H(252)	2a	0,7486	0,5531	0,3159	0,040
H(261)	2a	0,8812	0,4615	0,3258	0,045
H(262)	2a	0,8140	0,3992	0,3106	0,045
H(271)	2a	0,7876	0,4877	0,2144	0,051
H(272)	2a	0,8505	0,5578	0,2304	0,051
H(281)	2a	0,8616	0,3547	0,2044	0,071
H(282)	2a	0,9238	0,4268	0,2184	0,071
H(291)	2a	0,8298	0,4322	0,1069	0,074
H(292)	2a	0,9078	0,4083	0,1080	0,074
H(293)	2a	0,8839	0,5166	0,1221	0,074
H(301)	2a	0,1367	0,0812	0,0831	0,039
H(302)	2a	0,1697	0,0155	0,0324	0,039
H(311)	2a	0,2460	0,1425	0,0149	0,056
H(312)	2a	0,2154	0,2080	0,0672	0,056
H(321)	2a	0,1155	0,2282	0,0039	0,086
H(322)	2a	0,1361	0,1481	-0,0452	0,086
H(331)	2a	0,1440	0,3143	-0,0849	0,063
H(332)	2a	0,2032	0,3345	-0,0306	0,063
H(341)	2a	0,2534	0,2959	-0,1233	0,125
H(342)	2a	0,2101	0,1984	-0,1331	0,125
H(343)	2a	0,2676	0,2061	-0,0760	0,125
H(351)	2a	0,1962	0,1107	0,1886	0,045
H(352)	2a	0,2576	0,0411	0,2123	0,045
H(361)	2a	0,1201	0,9736	0,1826	0,047
H(362)	2a	0,1808	0,8998	0,2002	0,047
H(371)	2a	0,1989	0,9649	0,3042	0,045

H(372)	2a	0,1460	0,0502	0,2871	0,045
H(381)	2a	0,1106	0,8480	0,2942	0,056
H(382)	2a	0,0577	0,9332	0,2771	0,056
H(391)	2a	0,1342	0,9140	0,3977	0,087
H(392)	2a	0,0563	0,8895	0,3849	0,087
H(393)	2a	0,0815	0,9996	0,3807	0,087
H(401)	2a	0,6280	0,6137	0,0621	0,067
H(402)	2a	0,5831	0,6437	0,1171	0,067
H(411)	2a	0,5643	0,4631	0,0550	0,121
H(412)	2a	0,6216	0,4748	0,1112	0,121
H(421)	2a	0,5304	0,3948	0,1369	0,043
H(422)	2a	0,4871	0,4913	0,1239	0,043
H(431)	2a	0,5977	0,4887	0,2209	0,039
H(432)	2a	0,5396	0,5689	0,2129	0,039
H(441)	2a	0,4617	0,4557	0,2403	0,182
H(442)	2a	0,5228	0,4567	0,2943	0,182
H(443)	2a	0,5166	0,3711	0,2431	0,182
H(451)	2a	0,5586	0,5536	-0,0414	0,053
H(452)	2a	0,4932	0,6160	-0,0629	0,053
H(461)	2a	0,6260	0,6898	-0,0477	0,051
H(462)	2a	0,5620	0,7581	-0,0622	0,051
H(471)	2a	0,5989	0,6085	-0,1475	0,050
H(472)	2a	0,5369	0,6803	-0,1622	0,050
H(481)	2a	0,6122	0,8147	-0,1677	0,054
H(482)	2a	0,6743	0,7429	-0,1529	0,054
H(491)	2a	0,6493	0,6640	-0,2510	0,075
H(492)	2a	0,6562	0,7783	-0,2633	0,075
H(493)	2a	0,5838	0,7294	-0,2654	0,075
H(501)	2a	0,8669	0,1331	0,1877	0,047
H(502)	2a	0,9137	0,1589	0,1333	0,047
H(511)	2a	0,8680	0,9982	0,1295	0,071
H(512)	2a	0,9143	0,9747	0,1926	0,071
H(521)	2a	0,0129	0,9992	0,1288	0,035
H(522)	2a	0,9706	0,9014	0,1141	0,035
H(531)	2a	0,9603	0,0770	0,0383	0,027
H(532)	2a	0,9060	0,9911	0,0273	0,027

H(541)	2a	0,0501	0,9602	0,0172	0,116
H(542)	2a	0,9964	0,9650	-0,0433	0,116
H(543)	2a	0,9956	0,8758	0,0050	0,116
H(551)	2a	0,0021	0,1124	0,3106	0,045
H(552)	2a	0,9342	0,0565	0,2882	0,045
H(561)	2a	0,8723	0,1981	0,3008	0,043
H(562)	2a	0,9394	0,2586	0,3187	0,043
H(571)	2a	0,9603	0,1690	0,4140	0,051
H(572)	2a	0,8958	0,1033	0,3957	0,051
H(581)	2a	0,8895	0,3083	0,4245	0,052
H(582)	2a	0,8252	0,2421	0,4068	0,052
H(591)	2a	0,8451	0,1579	0,5021	0,076
H(592)	2a	0,8404	0,2721	0,5157	0,076
H(593)	2a	0,9117	0,2198	0,5196	0,076
H(601)	2a	0,3743	0,5451	0,1780	0,092
H(602)	2a	0,3322	0,4976	0,2301	0,092
H(611)	2a	0,3634	0,6824	0,2250	0,229
H(612)	2a	0,2895	0,6839	0,1920	0,229
H(621)	2a	0,3212	0,6158	0,3016	0,390
H(622)	2a	0,2518	0,6451	0,2668	0,390
H(631)	2a	0,2798	0,8063	0,2916	0,230
H(632)	2a	0,3403	0,7616	0,3373	0,230
H(641)	2a	0,2312	0,6542	0,3616	0,147
H(642)	2a	0,2059	0,7646	0,3601	0,147
H(643)	2a	0,2673	0,7324	0,4090	0,147
H(651)	2a	0,3141	0,6110	0,0814	0,055
H(652)	2a	0,2467	0,5562	0,0552	0,055
H(661)	2a	0,3784	0,4657	0,0700	0,053
H(662)	2a	0,3121	0,4039	0,0513	0,053
H(671)	2a	0,2945	0,4830	-0,0462	0,052
H(672)	2a	0,3537	0,5580	-0,0270	0,052
H(681)	2a	0,3746	0,3549	-0,0464	0,075
H(682)	2a	0,4330	0,4328	-0,0307	0,075
H(691)	2a	0,3442	0,4437	-0,1467	0,121
H(692)	2a	0,4160	0,3926	-0,1442	0,121
H(693)	2a	0,4106	0,5071	-0,1317	0,121

H(701)	2a	0,1123	0,5742	0,2921	0,049
H(702)	2a	0,0819	0,6386	0,3451	0,049
H(711)	2a	0,0322	0,4504	0,3060	0,043
H(712)	2a	0,0024	0,5150	0,3597	0,043
H(721)	2a	0,1345	0,4300	0,3672	0,054
H(722)	2a	0,1172	0,5131	0,4157	0,054
H(731)	2a	0,1120	0,3528	0,4542	0,131
H(732)	2a	0,0500	0,3338	0,4034	0,131
H(741)	2a	0,0457	0,4659	0,5057	0,077
H(742)	2a	0,0167	0,3574	0,5053	0,077
H(743)	2a	0,9833	0,4366	0,4570	0,077
H(751)	2a	0,9918	0,6216	0,1672	0,044
H(752)	2a	0,0535	0,5532	0,1907	0,044
H(761)	2a	0,1260	0,6831	0,1928	0,054
H(762)	2a	0,0656	0,7572	0,1771	0,054
H(771)	2a	0,0476	0,6959	0,0732	0,057
H(772)	2a	0,1044	0,6159	0,0884	0,057
H(781)	2a	0,1872	0,7435	0,0976	0,078
H(782)	2a	0,1296	0,8217	0,0792	0,078
H(791)	2a	0,1674	0,6702	-0,0044	0,090
H(792)	2a	0,1836	0,7833	-0,0125	0,090
H(793)	2a	0,1081	0,7456	-0,0229	0,090
H(801)	2a	0,6316	0,0703	0,3271	0,057
H(802)	2a	0,6693	0,0183	0,2733	0,057
H(811)	2a	0,7007	0,2111	0,3206	0,134
H(812)	2a	0,7396	0,1593	0,2680	0,134
H(821)	2a	0,6149	0,2418	0,2571	0,102
H(822)	2a	0,6305	0,1576	0,2093	0,102
H(831)	2a	0,7031	0,3379	0,2153	0,081
H(832)	2a	0,6380	0,3207	0,1671	0,081
H(841)	2a	0,7629	0,2804	0,1328	0,152
H(842)	2a	0,6982	0,2304	0,0969	0,152
H(843)	2a	0,7406	0,1741	0,1531	0,152
H(851)	2a	0,6977	0,1068	0,4297	0,059
H(852)	2a	0,7600	0,0369	0,4489	0,059
H(861)	2a	0,6223	0,9706	0,4286	0,045

H(862)	2a	0,6838	0,8972	0,4432	0,045
H(871)	2a	0,7092	0,9679	0,5444	0,056
H(872)	2a	0,6519	0,0478	0,5297	0,056
H(881)	2a	0,6277	0,8446	0,5422	0,069
H(882)	2a	0,5702	0,9239	0,5267	0,069
H(891)	2a	0,6531	0,9115	0,6437	0,091
H(892)	2a	0,5751	0,8860	0,6344	0,091
H(893)	2a	0,5994	0,9962	0,6283	0,091

Tabelle 11.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^2$) der Schweratomlagen von Pd(S₂CN(C₅H₁₁)₂)₂.

Die U_{ij} sind definiert nach $T = \exp [-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pd(1)	2,2(1)	2,2(1)	2,9(1)	-0,1(1)	0,5(1)	-0,2(1)
S(11)	3,0(1)	4,5(2)	3,4(1)	-1,0(1)	1,1(1)	-1,3(1)
S(12)	3,0(1)	3,1(2)	3,7(1)	0,3(1)	0,5(1)	-0,7(1)
S(13)	3,1(1)	3,7(2)	2,0(1)	0,3(1)	0,2(1)	-1,0(1)
S(14)	3,1(1)	3,3(2)	2,2(1)	-0,1(1)	-0,2(1)	-0,6(1)
C(1)	2,9(5)	2,0(5)	4,7(5)	0,2(4)	2,1(4)	0,0(4)
C(2)	2,9(5)	2,4(5)	1,8(3)	0,0(3)	0,1(3)	0,8(4)
Pd(2)	2,3(1)	2,0(1)	3,4(1)	0,2(1)	0,9(1)	0,2(1)
S(21)	2,7(1)	3,2(2)	2,8(1)	-0,2(1)	0,7(1)	0,3(1)
S(22)	3,2(1)	3,1(2)	2,8(1)	0,6(1)	0,5(1)	1,0(1)
S(23)	3,4(1)	3,2(2)	4,0(1)	0,8(1)	1,6(1)	1,4(1)
S(24)	3,1(1)	3,0(2)	4,0(1)	-0,4(1)	0,8(1)	0,3(1)
C(3)	2,5(5)	1,9(5)	2,3(4)	0,5(3)	-0,6(3)	0,2(4)
C(4)	2,6(5)	1,3(5)	5,2(6)	0,5(4)	1,8(4)	0,9(4)
Pd(3)	2,7(1)	2,5(1)	3,1(1)	0,3(1)	1,1(1)	-0,1(1)
S(31)	3,2(1)	4,5(2)	2,6(1)	1,1(1)	0,8(1)	-0,8(1)
S(32)	3,3(1)	3,2(2)	2,6(1)	0,4(1)	0,7(1)	-0,6(1)
S(33)	4,2(2)	4,8(2)	2,9(1)	-0,4(1)	1,2(1)	-1,7(1)
S(34)	3,4(2)	3,7(2)	3,2(1)	0,8(1)	0,8(1)	-0,3(1)
C(5)	2,3(5)	2,0(5)	2,8(4)	0,2(4)	0,9(3)	-0,8(4)
C(6)	4,0(6)	3,0(6)	3,8(5)	-0,4(4)	2,1(4)	0,6(5)
Pd(4)	2,2(1)	2,1(1)	3,8(1)	0,5(1)	0,6(1)	0,2(1)

S(41)	2,6(1)	2,9(2)	3,1(1)	0,5(1)	0,5(1)	0,8(1)
S(42)	3,0(1)	2,9(1)	3,0(1)	0,6(1)	0,0(1)	0,7(1)
S(43)	2,8(1)	3,1(2)	3,9(1)	0,7(1)	0,7(1)	0,5(1)
S(44)	3,5(2)	3,1(2)	3,9(1)	0,3(1)	0,7(1)	0,8(1)
C(7)	2,8(5)	1,6(5)	3,7(5)	-0,2(3)	1,3(4)	0,1(4)
C(8)	2,5(5)	3,0(6)	4,7(5)	0,5(4)	0,8(4)	-1,0(4)
N(1)	3,1(5)	2,9(5)	3,9(5)	-0,4(4)	1,3(3)	-0,5(4)
N(2)	2,6(4)	2,7(5)	1,6(3)	0,0(3)	0,1(3)	-0,3(4)
N(3)	2,2(5)	3,0(5)	2,9(4)	0,3(4)	-0,5(3)	0,7(4)
N(4)	3,8(5)	2,5(5)	3,4(4)	-0,1(3)	2,1(3)	0,7(4)
N(5)	2,7(4)	2,1(5)	3,4(4)	0,2(3)	1,0(3)	-0,3(4)
N(6)	4,4(5)	3,3(5)	3,1(4)	-0,6(3)	1,7(3)	-0,9(5)
N(7)	3,0(5)	2,5(5)	2,7(4)	0,1(3)	1,0(3)	0,9(4)
N(8)	2,7(4)	2,8(5)	5,0(5)	1,3(4)	0,9(3)	0,3(4)
C(10)	3,5(6)	6,0(8)	4,9(6)	-1,5(5)	1,0(5)	-2,7(6)
C(11)	2,5(4)	4,1(6)	12,4(9)	0,4(6)	-2,6(4)	0,5(4)
C(12)	3,9(4)	4,0(5)	5,8(5)	0,1(4)	-2,2(4)	-0,7(4)
C(13)	9,5(9)	7,3(7)	3,5(4)	0,3(4)	-1,1(5)	5,3(7)
C(14)	8,7(10)	12,0(14)	5,2(6)	-0,3(7)	-0,2(6)	-1,6(9)
C(15)	3,0(5)	2,5(6)	5,1(6)	0,2(4)	1,0(4)	-0,5(5)
C(16)	2,9(5)	3,4(6)	2,6(5)	0,8(4)	-0,3(4)	-0,6(5)
C(17)	3,5(6)	2,8(6)	3,0(5)	0,8(4)	0,3(4)	-0,4(5)
C(18)	6,4(8)	5,4(8)	2,2(5)	0,4(5)	1,0(5)	1,4(7)
C(19)	7,9(8)	3,9(6)	4,2(6)	0,2(4)	0,9(5)	0,9(6)
C(20)	2,3(5)	3,2(6)	2,4(4)	-0,2(4)	0,4(4)	-0,1(4)
C(21)	2,1(4)	3,8(6)	3,5(4)	-0,5(3)	1,3(3)	-2,1(4)
C(22)	3,4(6)	11,7(12)	9,6(9)	-2,6(8)	1,6(6)	1,2(7)
C(23)	6,1(8)	55,0(40)	7,8(8)	-15,8(16)	3,6(7)	-5,9(15)
C(24)	3,1(4)	8,8(7)	1,6(3)	0,9(4)	0,8(3)	1,9(4)
C(25)	3,1(5)	3,1(6)	1,9(4)	-0,2(4)	0,5(4)	-0,8(5)
C(26)	3,5(5)	3,3(6)	2,4(4)	-0,9(4)	0,8(4)	-0,3(4)
C(27)	4,8(7)	2,6(7)	2,9(5)	-0,1(5)	1,1(5)	-0,9(6)
C(28)	5,0(7)	6,1(8)	3,3(6)	-0,2(5)	1,6(5)	-0,5(6)
C(29)	7,4(8)	6,1(7)	1,7(3)	-0,8(3)	2,5(4)	-0,1(5)
C(30)	2,4(5)	2,0(5)	3,4(5)	0,2(4)	0,3(4)	0,5(4)
C(31)	6,8(6)	2,6(5)	1,8(3)	0,0(3)	-0,4(3)	0,4(4)

C(32)	6,1(8)	5,3(8)	5,5(6)	2,5(5)	-1,0(5)	0,1(7)
C(33)	8,3(7)	2,5(4)	1,5(3)	0,4(3)	-1,6(3)	1,2(4)
C(34)	10,9(12)	9,7(12)	4,4(6)	2,4(7)	0,4(7)	-2,6(10)
C(35)	3,8(6)	3,3(6)	1,9(4)	-0,5(4)	0,2(4)	1,1(5)
C(36)	3,1(5)	3,8(6)	2,7(4)	0,0(4)	1,3(4)	-1,0(5)
C(37)	4,0(6)	3,0(7)	2,1(4)	0,3(4)	0,8(4)	0,2(5)
C(38)	4,6(7)	3,4(6)	3,0(5)	-0,9(4)	0,3(4)	-1,2(6)
C(39)	5,8(8)	8,7(11)	3,1(6)	-0,3(6)	1,7(5)	-3,3(8)
C(40)	4,2(6)	5,1(7)	4,4(5)	1,2(5)	1,7(4)	2,4(5)
C(41)	19,9(16)	2,1(5)	2,4(4)	0,4(4)	1,7(6)	-0,2(7)
C(42)	4,9(4)	1,7(3)	2,0(2)	-0,2(2)	-0,2(2)	0,1(3)
C(43)	3,2(3)	1,7(3)	2,9(3)	-0,6(2)	-0,1(2)	-1,1(2)
C(44)	11,3(13)	11,7(13)	12,9(12)	8,5(11)	-1,0(10)	-5,7(10)
C(45)	4,8(7)	1,9(5)	4,2(5)	-0,5(4)	2,1(5)	0,0(5)
C(46)	4,2(6)	3,1(5)	3,1(5)	-0,7(4)	0,9(4)	0,0(4)
C(47)	4,1(7)	3,0(6)	3,0(5)	-0,6(4)	1,1(5)	-0,1(5)
C(48)	4,5(7)	3,6(7)	2,8(5)	0,2(4)	1,0(4)	-0,5(6)
C(49)	5,7(7)	5,3(7)	4,2(6)	-0,6(5)	1,0(5)	1,2(6)
C(50)	2,6(5)	3,8(6)	3,0(4)	-0,4(4)	0,2(4)	-0,9(4)
C(51)	1,7(4)	6,5(8)	6,2(6)	-3,7(5)	1,8(3)	-0,4(4)
C(52)	2,1(3)	2,1(3)	2,7(3)	0,1(2)	-0,1(2)	-0,1(2)
C(53)	2,2(2)	1,1(2)	2,1(2)	0,0(2)	0,2(2)	0,3(2)
C(54)	5,4(7)	13,5(15)	4,6(5)	-5,2(7)	1,9(5)	-2,0(8)
C(55)	3,1(6)	2,1(5)	3,9(5)	0,7(4)	1,1(4)	-0,7(5)
C(56)	3,1(5)	3,0(6)	2,6(4)	1,0(4)	0,9(4)	-0,2(4)
C(57)	4,4(7)	3,0(7)	2,9(5)	0,4(5)	1,4(5)	-0,5(6)
C(58)	3,9(6)	4,2(7)	2,4(4)	-0,1(4)	0,4(4)	0,1(5)
C(60)	7,9(9)	6,9(9)	4,2(6)	-2,1(5)	3,7(6)	-4,5(7)
C(61)	40,0(30)	4,1(7)	2,4(4)	-1,7(4)	4,2(8)	-2,8(11)
C(62)	56,0(50)	17,9(18)	4,2(6)	-2,6(8)	5,3(14)	22,0(20)
C(63)	7,5(9)	32,0(30)	6,7(7)	-7,3(11)	2,8(6)	2,2(12)
C(64)	7,0(9)	12,8(14)	10,3(10)	-7,8(10)	4,3(8)	-5,2(9)
C(65)	4,8(7)	3,2(6)	3,3(4)	0,3(4)	2,0(4)	-0,3(5)
C(66)	3,0(6)	3,9(7)	4,0(5)	-0,7(5)	1,5(4)	0,1(5)
C(67)	4,5(7)	3,1(7)	2,7(5)	-0,2(5)	-0,1(4)	-0,8(6)
C(68)	6,5(8)	4,5(7)	4,4(6)	0,3(5)	2,2(5)	0,2(6)

C(69)	15,1(13)	7,4(8)	2,4(4)	-0,2(4)	4,3(6)	0,0(8)
C(70)	2,3(5)	3,7(6)	3,8(5)	-0,7(4)	-0,2(4)	0,7(4)
C(71)	0,5(2)	3,4(5)	4,6(4)	1,4(4)	-0,3(2)	0,5(3)
C(72)	3,7(6)	3,8(6)	3,2(4)	-0,7(4)	0,0(4)	1,2(5)
C(73)	8,5(11)	10,1(13)	7,5(9)	0,0(8)	0,5(8)	-0,4(9)
C(74)	4,8(6)	6,1(7)	4,5(5)	1,1(5)	0,4(4)	0,9(5)
C(75)	2,9(6)	2,7(6)	3,3(5)	-0,4(4)	0,8(4)	-0,1(5)
C(76)	3,5(6)	3,7(6)	3,4(5)	-0,7(4)	-0,3(4)	0,6(5)
C(77)	4,1(6)	3,6(7)	3,7(5)	-0,8(5)	0,3(5)	0,3(6)
C(78)	5,6(8)	6,4(9)	3,7(6)	0,3(6)	1,3(5)	-1,6(7)
C(79)	10,0(11)	5,0(8)	3,3(5)	-0,2(5)	1,9(6)	-2,8(8)
C(80)	3,9(6)	3,7(6)	4,1(5)	1,7(4)	1,7(4)	1,4(5)
C(81)	15,8(14)	3,6(7)	6,8(8)	1,7(6)	-2,4(8)	1,4(8)
C(82)	4,7(6)	7,7(8)	8,4(7)	3,5(6)	1,5(5)	3,4(6)
C(83)	7,3(6)	2,8(4)	5,9(5)	1,3(3)	-0,6(4)	1,1(4)
C(84)	6,4(8)	16,0(17)	7,4(8)	3,4(9)	-2,6(6)	-1,4(9)
C(85)	4,5(7)	2,8(6)	4,7(5)	0,1(5)	1,3(5)	1,0(5)
C(86)	2,4(5)	3,1(5)	3,5(4)	0,7(4)	0,6(3)	-0,4(4)
C(87)	4,6(7)	3,2(7)	3,4(5)	-0,1(4)	0,0(5)	0,5(6)
C(88)	5,5(8)	5,1(9)	3,2(6)	-0,7(6)	0,3(5)	-0,3(7)
C(89)	6,8(8)	8,4(11)	3,2(5)	0,3(6)	0,9(5)	0,5(8)

Tabelle 11.4 Ausgewählte Atomabstände (pm) und -winkel (°) von Pd(S₂CN(C₅H₁₁)₂)₂ (Standardabweichungen in Klammern).

1. Palladiummolekül

Pd(1) – S(11)	228,9(3)	S(11) – Pd(1) – S(14)	104,3(1)
Pd(1) – S(14)	230,9(3)	S(11) – Pd(1) – S(13)	179,2(1)
Pd(1) – S(13)	231,3(3)	S(14) – Pd(1) – S(13)	75,4(1)
Pd(1) – S(12)	232,4(3)	S(11) – Pd(1) – S(12)	75,3(1)
		S(14) – Pd(1) – S(12)	179,2(1)
		S(13) – Pd(1) – S(12)	105,0(1)
S(11) – C(1)	171,6(12)	Pd(1) – S(11) – C(1)	87,3(4)
S(12) – C(1)	170,7(12)	Pd(1) – S(12) – C(1)	86,4(4)
S(13) – C(2)	174,3(10)	Pd(1) – S(13) – C(2)	87,7(4)
S(14) – C(2)	173,3(10)	Pd(1) – S(14) – C(2)	88,1(4)

		S(11) – C(1) – S(12)	110,9(7)
		S(13) – C(2) – S(14)	108,7(6)
C(1) – N(1)	131,1(15)	S(11) – C(1) – N(1)	125,8(10)
C(2) – N(2)	128,0(14)	S(12) – C(1) – N(1)	123,3(9)
		S(13) – C(2) – N(2)	126,8(8)
		S(14) – C(2) – N(2)	124,4(7)
N(1) – C(10)	146,2(14)	C(1) – N(1) – C(10)	120,5(11)
N(1) – C(15)	144,9(14)	C(1) – N(1) – C(15)	121,1(10)
		C(10) – N(1) – C(15)	118,1(10)
N(2) – C(20)	144,7(12)	C(2) – N(2) – C(20)	123,0(8)
N(2) – C(25)	147,9(12)	C(2) – N(2) – C(25)	120,8(8)
		C(20) – N(2) – C(25)	115,9(9)
C(10) – C(11)	159,8(19)	N(1) – C(10) – C(11)	110,2(10)
C(11) – C(12)	151,6(13)	C(10) – C(11) – C(12)	109,0(8)
C(12) – C(13)	152,0(16)	C(11) – C(12) – C(13)	107,5(9)
C(13) – C(14)	144,3(19)	C(12) – C(13) – C(14)	127,4(13)
C(15) – C(16)	148,7(17)	N(1) – C(15) – C(16)	113,4(10)
C(16) – C(17)	152,8(14)	C(15) – C(16) – C(17)	115,0(10)
C(17) – C(18)	153,7(18)	C(16) – C(17) – C(18)	113,6(10)
C(18) – C(19)	152,8(16)	C(17) – C(18) – C(19)	113,0(11)
C(20) – C(21)	153,0(16)	N(2) – C(20) – C(21)	113,6(9)
C(21) – C(22)	150,3(15)	C(20) – C(21) – C(22)	111,8(9)
C(22) – C(23)	135,5(18)	C(21) – C(22) – C(23)	121,7(12)
C(23) – C(24)	145,3(14)	C(22) – C(23) – C(24)	130,0(15)
C(25) – C(26)	157,1(16)	N(2) – C(25) – C(26)	111,2(9)
C(26) – C(27)	153,3(15)	C(25) – C(26) – C(27)	108,4(10)
C(27) – C(28)	148,1(18)	C(26) – C(27) – C(28)	112,6(11)
C(28) – C(29)	153,3(15)	C(27) – C(28) – C(29)	112,3(12)

2. Palladiummolekül

Pd(2) – S(24)	230,0(3)	S(24) – Pd(2) – S(21)	104,4(1)
Pd(2) – S(21)	231,0(3)	S(24) – Pd(2) – S(22)	179,5(1)
Pd(2) – S(22)	232,2(3)	S(21) – Pd(2) – S(22)	75,6(1)
Pd(2) – S(23)	232,4(3)	S(24) – Pd(2) – S(23)	75,3(1)
		S(21) – Pd(2) – S(23)	179,0(1)
		S(22) – Pd(2) – S(23)	104,8(1)

S(21) – C(3)	173,3(11)	Pd(2) – S(21) – C(3)	88,2(3)
S(22) – C(3)	175,6(9)	Pd(2) – S(22) – C(3)	87,3(4)
S(23) – C(4)	171,5(12)	Pd(2) – S(23) – C(4)	85,9(4)
S(24) – C(4)	169,8(11)	Pd(2) – S(24) – C(4)	87,1(4)
		S(21) – C(3) – S(22)	108,9(6)
		S(23) – C(4) – S(24)	111,7(6)
C(3) – N(3)	127,2(14)	S(21) – C(3) – N(3)	127,3(7)
C(4) – N(4)	131,5(13)	S(22) – C(3) – N(3)	123,7(8)
		S(23) – C(4) – N(4)	124,2(9)
		S(24) – C(4) – N(4)	124,1(9)
N(3) – C(30)	147,4(13)	C(3) – N(3) – C(30)	119,5(9)
N(3) – C(35)	148,6(13)	C(3) – N(3) – C(35)	122,0(9)
		C(30) – N(3) – C(35)	118,3(9)
N(4) – C(40)	150,4(14)	C(4) – N(4) – C(40)	122,6(10)
N(4) – C(45)	146,6(14)	C(4) – N(4) – C(45)	120,0(10)
		C(40) – N(4) – C(45)	116,9(10)
C(30) – C(31)	150,7(15)	N(3) – C(30) – C(31)	113,9(9)
C(31) – C(32)	150,7(14)	C(30) – C(31) – C(32)	113,5(9)
C(32) – C(33)	153,9(16)	C(31) – C(32) – C(33)	115,2(11)
C(33) – C(34)	152,5(19)	C(32) – C(33) – C(34)	111,2(10)
C(35) – C(36)	155,8(17)	N(3) – C(35) – C(36)	109,8(9)
C(36) – C(37)	153,6(14)	C(35) – C(36) – C(37)	109,5(10)
C(37) – C(38)	150,3(17)	C(36) – C(37) – C(38)	112,2(10)
C(38) – C(39)	151,0(16)	C(37) – C(38) – C(39)	112,5(10)
C(40) – C(41)	147,7(18)	N(4) – C(40) – C(41)	113,7(12)
C(41) – C(42)	137,9(15)	C(40) – C(41) – C(42)	122,2(12)
C(42) – C(43)	153,1(7)	C(41) – C(42) – C(43)	116,1(7)
C(43) – C(44)	145,9(14)	C(42) – C(43) – C(44)	109,5(9)
C(45) – C(46)	147,1(17)	N(4) – C(45) – C(46)	113,1(10)
C(46) – C(47)	152,6(15)	C(45) – C(46) – C(47)	113,3(10)
C(47) – C(48)	152,1(17)	C(46) – C(47) – C(48)	115,1(10)
C(48) – C(49)	150,7(16)	C(47) – C(48) – C(49)	113,2(11)
3. Palladiummolekül			
Pd(3) – S(31)	229,4(3)	S(31) – Pd(3) – S(33)	179,4(2)
Pd(3) – S(33)	230,4(3)	S(31) – Pd(3) – S(32)	75,5(1)
Pd(3) – S(32)	231,6(3)	S(32) – Pd(3) – S(33)	104,2(1)

Pd(3) – S(34)	232,0(3)	S(31) – Pd(3) – S(34)	104,7(1)
		S(33) – Pd(3) – S(34)	75,6(1)
		S(32) – Pd(3) – S(34)	179,6(2)
S(31) – C(5)	171,5(10)	Pd(3) – S(31) – C(5)	86,2(4)
S(32) – C(5)	168,9(10)	Pd(3) – S(32) – C(5)	86,1(4)
S(33) – C(6)	172,2(12)	Pd(3) – S(33) – C(6)	86,0(5)
S(34) – C(6)	169,3(13)	Pd(3) – S(34) – C(6)	86,1(4)
		S(31) – C(5) – S(32)	112,0(6)
		S(33) – C(6) – S(34)	112,2(7)
C(5) – N(5)	133,5(13)	S(31) – C(5) – N(5)	124,2(8)
C(6) – N(6)	132,2(15)	S(32) – C(5) – N(5)	123,7(8)
		S(33) – C(6) – N(6)	124,8(10)
		S(34) – C(6) – N(6)	122,9(9)
N(5) – C(50)	146,6(13)	C(5) – N(5) – C(50)	123,4(9)
N(5) – C(55)	146,6(13)	C(5) – N(5) – C(55)	118,6(9)
		C(50) – N(5) – C(55)	117,5(9)
N(6) – C(60)	141,6(16)	C(6) – N(6) – C(60)	121,7(10)
N(6) – C(65)	148,1(14)	C(6) – N(6) – C(65)	122,2(11)
		C(60) – N(6) – C(65)	116,0(11)
C(50) – C(51)	146,8(17)	N(5) – C(50) – C(51)	113,4(10)
C(51) – C(52)	157,6(11)	C(50) – C(51) – C(52)	120,2(9)
C(52) – C(53)	151,8(7)	C(51) – C(52) – C(53)	109,3(6)
C(53) – C(54)	159,9(15)	C(52) – C(53) – C(54)	106,4(7)
C(55) – C(56)	148,1(16)	N(5) – C(55) – C(56)	114,2(10)
C(56) – C(57)	151,5(15)	C(55) – C(56) – C(57)	113,7(10)
C(57) – C(58)	153,5(17)	C(56) – C(57) – C(58)	114,7(11)
C(58) – C(59)	147,7(15)	C(57) – C(58) – C(59)	116,2(11)
C(60) – C(61)	153,0(19)	N(6) – C(60) – C(61)	114,5(14)
C(61) – C(62)	117,4(17)	C(60) – C(61) – C(62)	126,3(15)
C(62) – C(63)	141(2)	C(61) – C(62) – C(63)	138(3)
C(63) – C(64)	155(2)	C(62) – C(63) – C(64)	109(2)
C(65) – C(66)	155,5(17)	N(6) – C(65) – C(66)	110,6(11)
C(66) – C(67)	150,3(16)	C(65) – C(66) – C(67)	113,2(11)
C(67) – C(68)	148,5(18)	C(66) – C(67) – C(68)	114,0(11)
C(68) – C(69)	155,5(16)	C(67) – C(68) – C(69)	112,6(12)

4. Palladiummolekül

Pd(4) – S(44)	230,6(3)	S(44) – Pd(4) – S(42)	179,5(2)
Pd(4) – S(42)	230,8(3)	S(44) – Pd(4) – S(41)	104,6(1)
Pd(4) – S(41)	231,3(3)	S(42) – Pd(4) – S(41)	75,2(1)
Pd(4) – S(43)	231,8(3)	S(44) – Pd(4) – S(43)	75,0(1)
		S(42) – Pd(4) – S(43)	105,2(1)
		S(41) – Pd(4) – S(43)	179,4(2)
S(41) – C(7)	170,8(11)	Pd(4) – S(41) – C(7)	86,0(4)
S(42) – C(7)	169,4(12)	Pd(4) – S(42) – C(7)	86,5(4)
S(43) – C(8)	170,0(13)	Pd(4) – S(43) – C(8)	86,6(4)
S(44) – C(8)	170,4(13)	Pd(4) – S(44) – C(8)	86,9(4)
		S(41) – C(7) – S(42)	112,1(6)
		S(43) – C(8) – S(44)	111,5(7)
C(7) – N(7)	132,5(14)	S(41) – C(7) – N(7)	124,4(9)
C(8) – N(8)	134,6(15)	S(42) – C(7) – N(7)	123,4(9)
		S(43) – C(8) – N(8)	124,6(10)
		S(44) – C(8) – N(8)	123,9(9)
N(7) – C(70)	149,1(13)	C(7) – N(7) – C(70)	121,0(9)
N(7) – C(75)	145,6(13)	C(7) – N(7) – C(75)	122,4(10)
		C(70) – N(7) – C(75)	116,3(9)
N(8) – C(80)	142,5(14)	C(8) – N(8) – C(80)	121,0(10)
N(8) – C(85)	143,9(15)	C(8) – N(8) – C(85)	119,2(10)
		C(80) – N(8) – C(85)	119,6(10)
C(70) – C(71)	148,6(16)	N(7) – C(70) – C(71)	113,5(9)
C(71) – C(72)	152,7(12)	C(70) – C(71) – C(72)	108,2(8)
C(72) – C(73)	144,3(19)	C(71) – C(72) – C(73)	113,4(11)
C(73) – C(74)	149(2)	C(72) – C(73) – C(74)	119,7(14)
C(75) – C(76)	146,4(17)	N(7) – C(75) – C(76)	114,1(10)
C(76) – C(77)	151,5(16)	C(75) – C(76) – C(77)	116,8(11)
C(77) – C(78)	152,1(19)	C(76) – C(77) – C(78)	116,2(11)
C(78) – C(79)	152,3(18)	C(77) – C(78) – C(79)	111,8(12)
C(80) – C(81)	152,9(19)	N(8) – C(80) – C(81)	113,3(11)
C(81) – C(82)	140,1(16)	C(80) – C(81) – C(82)	117,8(14)
C(82) – C(83)	152,5(14)	C(81) – C(82) – C(83)	121,5(12)
C(83) – C(84)	165(2)	C(82) – C(83) – C(84)	112,2(10)
C(85) – C(86)	154,2(17)	N(8) – C(85) – C(86)	112,2(11)

$\text{C}(86) - \text{C}(87)$	150,8(15)	$\text{C}(85) - \text{C}(86) - \text{C}(87)$	110,3(10)
$\text{C}(87) - \text{C}(88)$	147,4(19)	$\text{C}(86) - \text{C}(87) - \text{C}(88)$	112,8(11)
$\text{C}(88) - \text{C}(89)$	150,3(18)	$\text{C}(87) - \text{C}(88) - \text{C}(89)$	113,7(13)

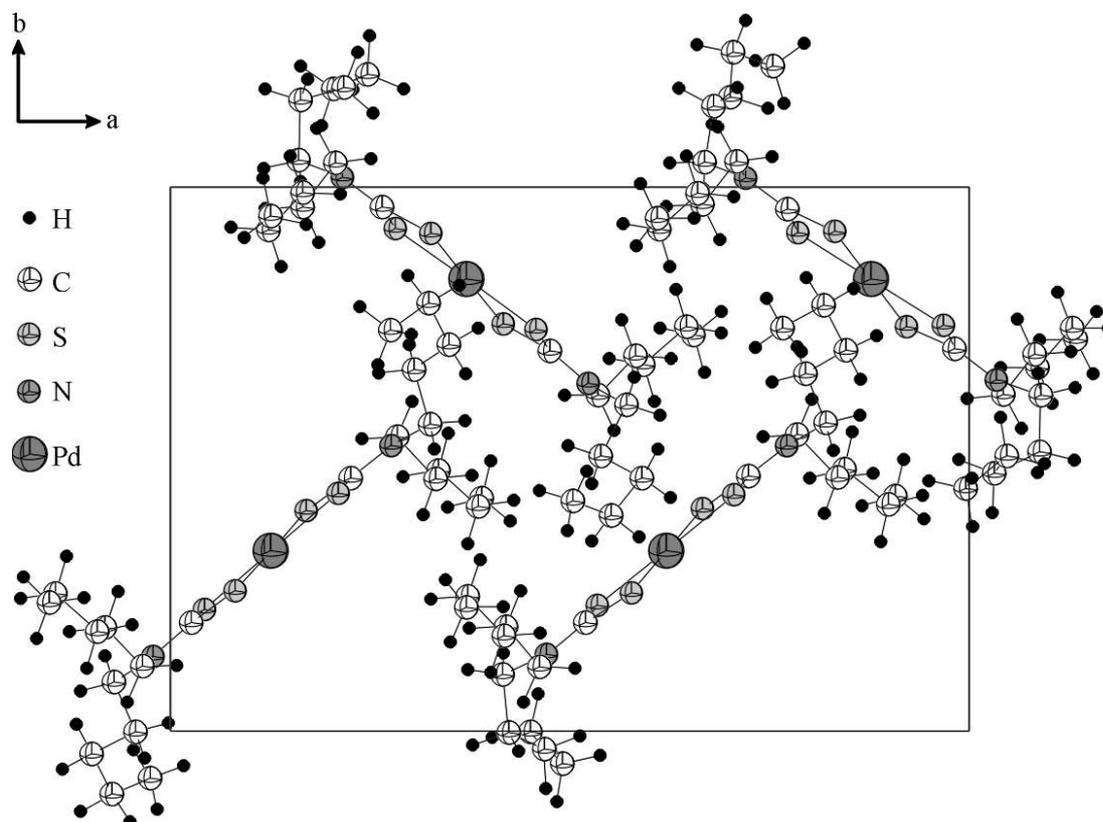


Abbildung 11.1 Elementarzelle von $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$.

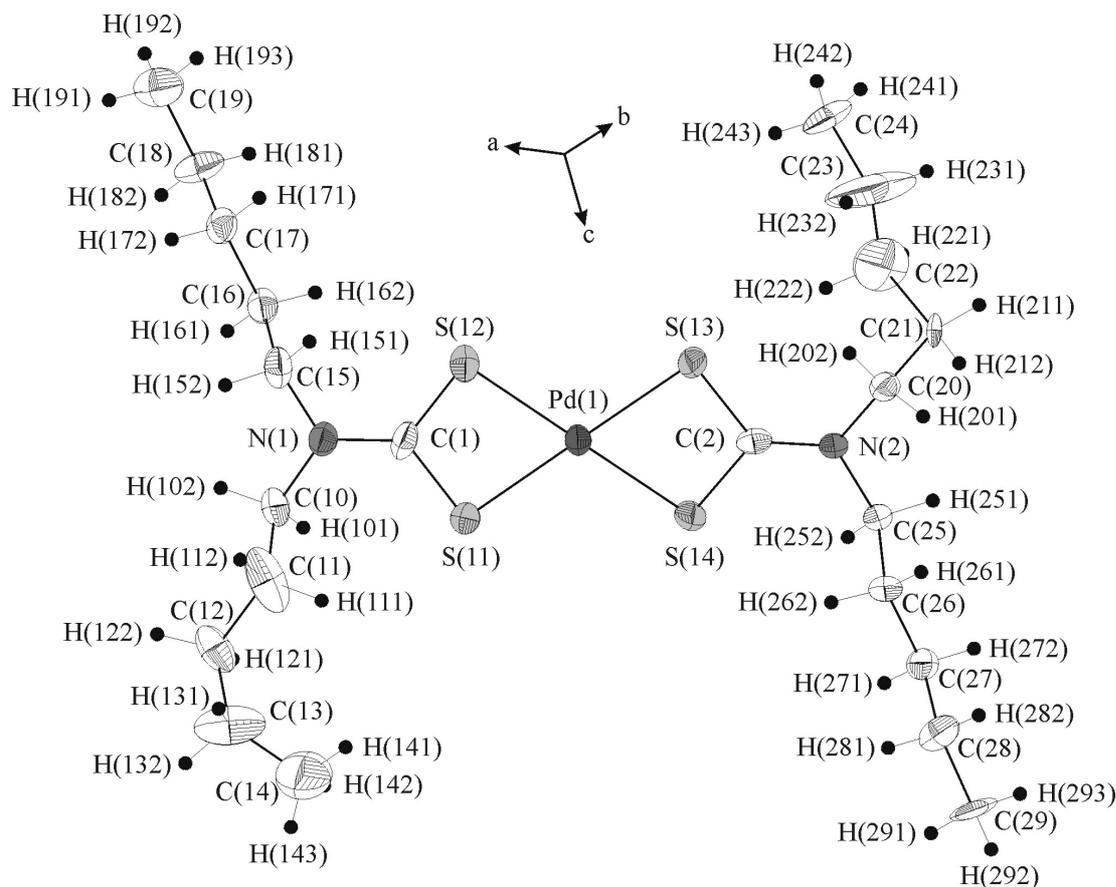


Abbildung 11.2 Struktur des $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ -Moleküls mit Pd(1) als Zentralatom (Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%).

element zur Gittersymmetrie, jedoch nicht zur Punktgruppe des Kristalls. Der absolute Strukturparameter, der eine Aussage über das Volumenverhältnis der beiden Individuen macht, beträgt 0,56(5). Weitere meßtechnische und kristallographische Daten können aus Tabelle 11.1 entnommen werden. Die erhaltenen Atomparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 11.2 und 11.3, die wichtigsten Atomabstände und Winkel in Tabelle 11.4. wiedergegeben.

In $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ konnte im Gegensatz zu einigen Dithiocarbamaten [190, 191] keine Restelextronendichte gefunden werden, die auf das Vorhandensein von Lösungsmittelmolekülen schließen läßt.

Einige Kohlenstoffatome in den Pentylketten weisen zu große Schwingungsellipsoide auf. Infolgedessen sind die entsprechenden C – C-Abstände verfälscht, da die Elektronendichte der betroffenen Kohlenstoffatome

über einen großen Bereich verschmiert sind. Der Versuch diese Kohlenstoffatome durch Splitlagen zu beschreiben, führte zu keiner Verbesserung. Die betroffenen Kohlenstoffatome mit ihren hypothetischen Splitpositionen sind in Tabelle 11.5 aufgeführt.

Tabelle 11.5 Kohlenstoffatome mit großen Schwingungsellipsoiden und ihren hypothetischen Splitpositionen

Atom	Splitposition					
	x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_3
C(23)	0,7936	0,7073	0,5748	0,7991	0,6554	0,5849
C(61)	0,3347	0,6474	0,2241	0,3046	0,6509	0,2237
C(62)	0,3162	0,6778	0,2732	0,2817	0,6545	0,2744
C(63)	0,2959	0,7658	0,3127	0,2950	0,7297	0,3189
C(64)	0,2404	0,7333	0,3608	0,2499	0,7113	0,3722

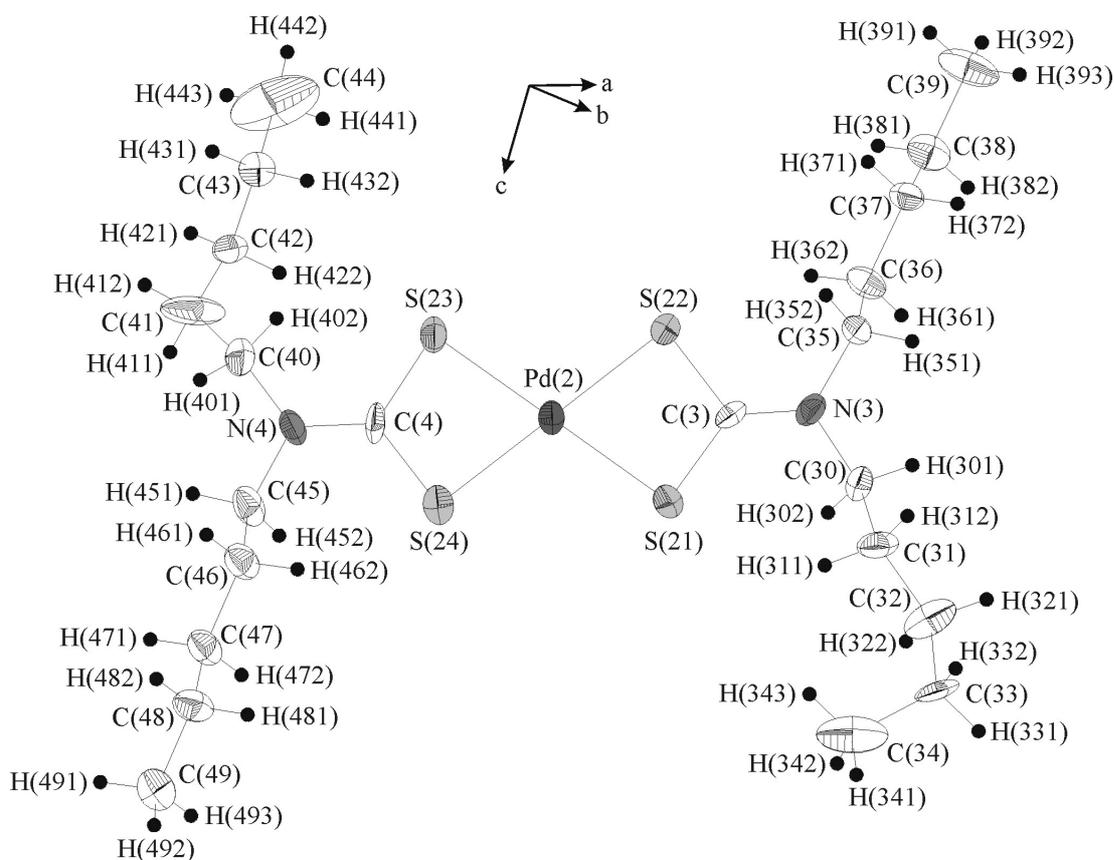


Abbildung 11.3 Struktur des $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ -Moleküls mit Pd(2) als Zentralatom (Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%).

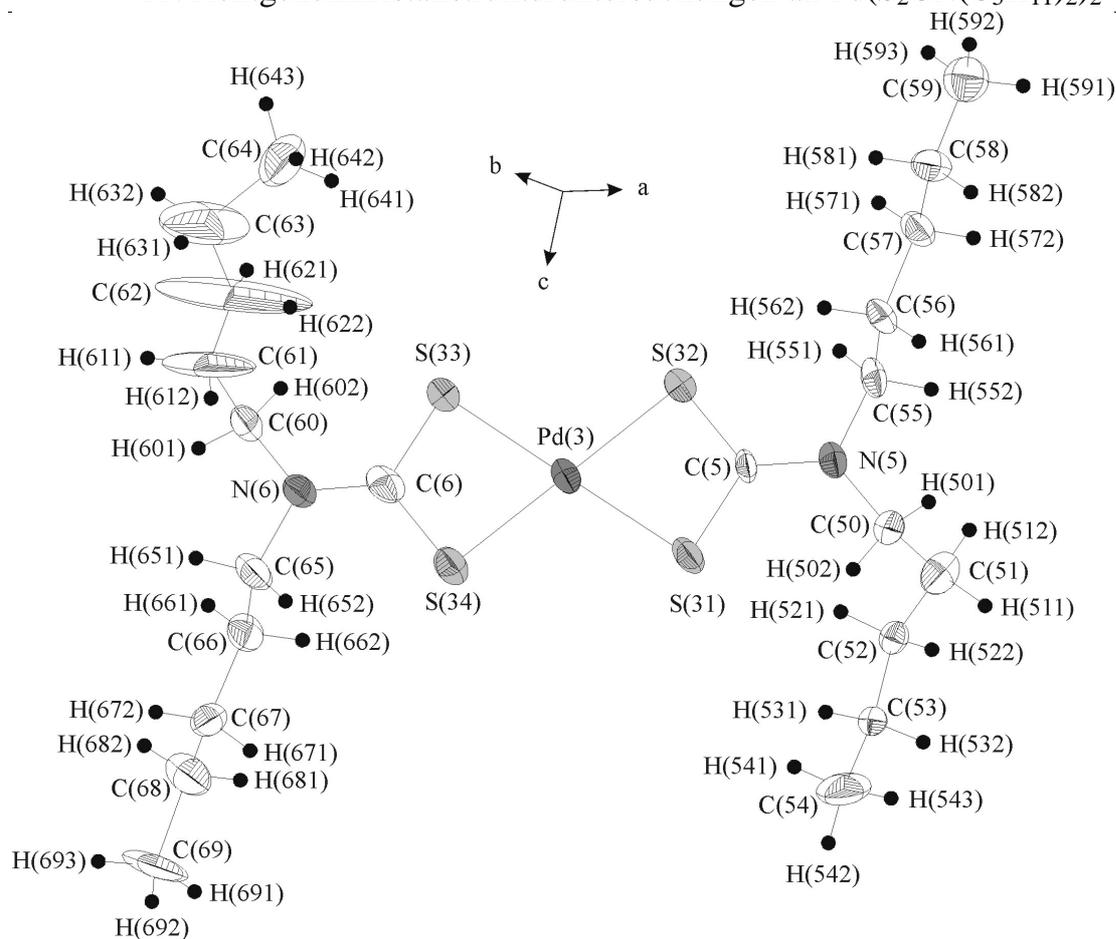


Abbildung 11.4 Struktur des $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ -Moleküls mit Pd(3) als Zentralatom (Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%).

Ein Molekül von der Titelverbindung setzt sich zusammen aus einem zweiwertigen Palladiumion und zwei Dithiocarbamaten als Liganden. Die vier kristallographisch unterschiedlichen Palladiumkomplexe sind in den Abbildungen 11.2-11.5 dargestellt. In all diesen Komplexen sind die Palladiumatome, so wie es für Palladium(II) charakteristisch ist, von vier Schwefelatomen quadratisch planar umgeben. Die Länge der Pd–S–Bindungen sind mit 228,9(3) – 232,4(3) pm nahezu gleich, jedoch weichen die S(x1)–Pd(x)–S(x2)- bzw. S(x3)–Pd(x)–S(x4)-Winkel mit etwa 75° erheblich von der quadratischen Anordnung ab. Allerdings wird dieser Winkel auch für zahlreiche andere Dithiocarbamate gefunden, die bidental am Metallatom koordiniert sind [190-192]. Die anderen Abstände zeigen ebenso typische Längen, wie der Vergleich mit anderen Dithiocarbamaten aufweist. Eine Ausnahme bilden jedoch die C–S-Abstände, die für alle vier Moleküle 168,9 –

175,6 pm betragen. Diese Bindungslängen liegen zwischen einer C–S-Doppelbindung und einer C–S-Einfachbindung. Die Ursache hierfür ist die Verteilung der negativen Ladung auf beide Schwefelatome im Dithiocarbamatanion. Vereinfacht kann dies durch folgende Mesomerie ausgedrückt werden:

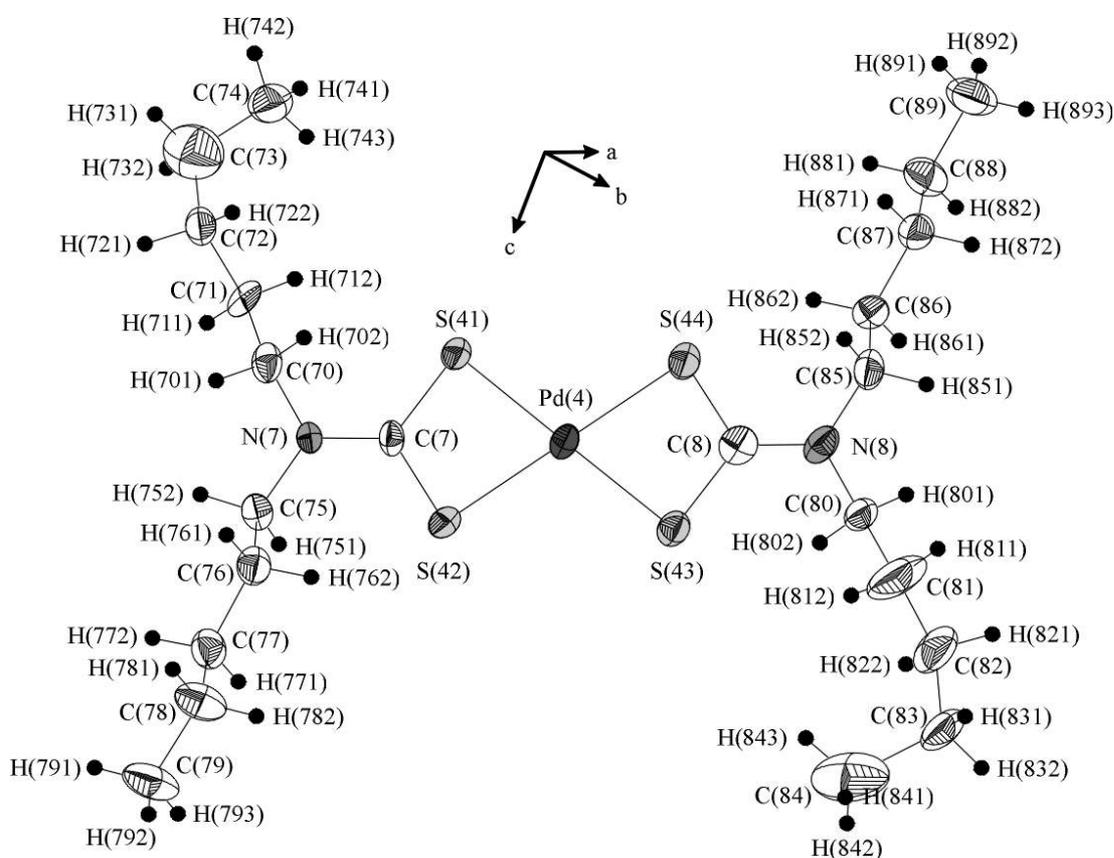
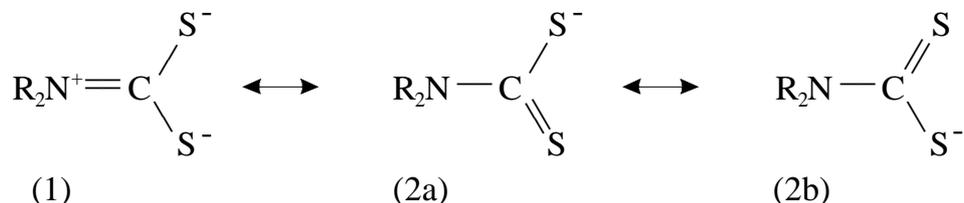


Abbildung 11.5 Struktur des $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ -Moleküls mit Pd(4) als Zentralatom (Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%).

Daß die mesomere Grenzform (1) vorliegt, ist nicht nur an den entsprechenden Bindungsabständen zu ersehen, sondern kann auch durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. So wird mittels IR-Spektroskopie ein Wert für die $\nu_{(\text{C-N})}$ -Schwingung von 1536 cm^{-1} gefunden [188]. Diese Größenordnung ist typisch für alle Dithiocarbamate, die bidental an den Metallatomen koordiniert sind [193-194]. Bei unidental koordinierten Dithiocarbamaten erscheint die $\nu_{(\text{C-N})}$ -Schwingung bei niedrigeren Wellenzahlen. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen wird durch π -Bindungsanteile verursacht. Daher sind die entsprechenden $\text{N}(\text{x})-\text{C}(\text{x})$ -Abstände mit $127,2-134,6\text{ pm}$ ebenfalls deutlich kürzer, als für eine C-N-Einfachbindung zu erwarten wäre.

12. Zusammenfassung

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die ^6Li MAS Festkörper-NMR-Untersuchung an ternären und quaternären Lithiummagnesiumchloriden. So wurden an den Verbindungen $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ ^6Li und ^7Li MAS-NMR-Untersuchungen durchgeführt.

Aus den NMR-Untersuchungen ging hervor, daß sowohl die Lithiumionen auf der Tetraederlage als auch auf der Oktaederlage im Vergleich zu Lithiumchlorid tieffeld verschoben sind. Entsprechend der inversen Spinellstruktur konnten zwei Signale beobachtet werden. Daraus ergaben sich für Li_2MgCl_4 chemische Verschiebungen von 1,2 bzw. 0,3 ppm für Signal 1 und Signal 2. Aufgrund von NMR-Untersuchungen von Li_2ZnCl_4 konnte Signal 2 den oktaedrisch koordinierten Lithiumionen zugeordnet werden. Durch die Substitution von Lithium durch Magnesium in $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ werden beide Signale hochfeld verschoben. Diese Verschiebung ist bedingt durch die Bildung von zusätzlichen Leerstellen und der damit verbundenen Clusterbildung.

Sowohl die ^6Li als auch die ^7Li MAS NMR-Untersuchungen an $\text{Li}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MgCl}_4$ bestätigen die oben getroffene Zuordnung der Signale, da die Intensitäten von Signal 2 mit steigendem Kupfergehalt abnehmen. Außerdem bleiben die chemischen Verschiebungen in der Verbindungsreihe konstant, da hier im Gegensatz zu $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ durch den Einbau von Kupfer keine zusätzlichen Leerstellen erzeugt werden.

Bei der ^6Li MAS NMR-Untersuchung an $^6\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MgCl}_4$ konnte die in der Diplomarbeit beobachtete Signalzuordnung nicht bestätigt werden. Statt dessen lassen die Ergebnisse darauf schließen, daß Natrium nicht die Oktaederplätze sondern die Tetraederplätze besetzt. Die Neutronenpulveruntersuchungen hingegen zeigen, daß Natrium erwartungsgemäß die Oktaederplätze besetzt.

Mit Hilfe von ^6Li -1D-EXSY-Festkörper-NMR-Untersuchungen an der Stammverbindung Li_2MgCl_4 konnte eine Aktivierungsenergie von 6,6 kJ/mol für die Dynamik tetraedrisch koordinierter Lithiumionen bestimmt werden. Diese Aktivierungsenergie ist wesentlich geringer als die von Lutz et al. und Kanno et al. aus Leitfähigkeitsmessungen beobachteten Werte. Weiterhin ist der obige Wert geringer als die Aktivierungsenergie von 23 kJ/mol ermittelt aus quasielastischen Neutronenbeugungsexperimenten für tetraedrisch koordinierte Lithiumionen. Offensichtlich ist die hier ermittelte Aktivierungsenergie von

6,6 kJ/mol auf die lokale Bewegung der Lithiumionen innerhalb des Tetraederplatzes zurückzuführen.

Trotz anfänglicher Schwierigkeiten bei der Einkristallzucht nach den herkömmlichen Methoden ist es erfolgreich gelungen, Einkristalle der Verbindung LiMInCl_6 ($M = \text{Cd}, \text{Mn}$) mit Hilfe eines speziell dafür gebauten Ofens herzustellen. Die Verfeinerung der Struktur ergab nichtstöchiometrische Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$ und $\text{Li}_{0,24}\text{Mn}_{1,71}\text{In}_{0,78}\text{Cl}_6$.

$\text{Li}_{1,25}\text{Cd}_{1,67}\text{In}_{0,48}\text{Cl}_6$ kristallisiert in der hexagonalen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) mit den Gitterkonstanten $a = 379,2(1)$ pm und $c = 1767,2(4)$ pm. Damit kristallisiert die Verbindung im CdCl_2 -Typ, mit dem Unterschied, daß zusätzlich die in der Van der Waals Lücke befindliche 3b-Lage zu 13% mit Cadmium besetzt ist. Im Gegensatz dazu kristallisiert die Verbindung $\text{Li}_{0,24}\text{Mn}_{1,71}\text{In}_{0,78}\text{Cl}_6$ in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 642,0(1)$, $b = 1110,6(2)$, $c = 629,2(1)$ pm und $\beta = 110,08(3)^\circ$. Dies entspricht dem AlCl_3 -Typ, mit dem Unterschied, daß die 2b-Lage hier durch Indium und Lithium besetzt ist. Würden sich auch auf der 2b-Lage Manganionen befinden, so würde der CdCl_2 -Typ vorliegen.

Weiterhin konnte mit Hilfe von Neutroneneinkristalluntersuchungen an $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ die röntgenographisch ermittelte Struktur bestätigt werden. Erstmals konnten die Wasserstoffpositionen und die Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt werden. Im Gegensatz zur isotypen Magnesiumverbindung erfolgt der Zusammenhalt zwischen den Schichten nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen. Vielmehr wird der Zusammenhalt zwischen den Schichten durch interionische Iod-Sauerstoff-Wechselwirkungen gewährleistet. Der Abstand zwischen I-O(1) ist mit $277,9(1)$ pm deutlich kleiner als die Summe der Van der Waals Radien. Von den zwei kristallographisch unterschiedlichen H_2O -Molekülen ist das eine symmetrisch und das andere asymmetrisch gebunden. Die von den H_2O -Molekülen ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen werden zu benachbarten Iodationen ausgebildet, wodurch der Zusammenhalt innerhalb der Schichten gewährleistet wird.

Die experimentell ermittelten OH-Abstände wurden nach dem Bindungswalenz-Modell korrigiert. Bei der Korrektur wurden erstmals $\text{H}\cdots\text{I}$ - Wechselwirkungen mit berücksichtigt. Mit den daraus resultierenden Ergebnissen konnte die

Zuordnung der Wasserstoffatome gegenüber früherer Untersuchungen modifiziert werden.

Bei der systematischen Untersuchung der Systeme $\text{MgO} - \text{I}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuO} - \text{I}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ konnten jeweils Einkristalle einer neuen Verbindung gefunden und röntgenographisch charakterisiert werden. Bei dem im ersten System erhaltenen Kristall handelte es sich um ein neues zweikerniges Periodat mit der Formel $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Verbindung besteht aus isolierten, verzerrt oktaedrischen $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Baueinheiten und aus zwei kantenverknüpften, kristallographisch nicht äquivalenten IO_6 -Oktaedern. Es konnte gezeigt werden, daß die starke Verzerrung und die daraus resultierende C_1 -Symmetrie eine Folge der unterschiedlichen Stärke der gebildeten Wasserstoffbrücken ist.

Die aus dem zweiten System erhaltene Verbindung $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert nach Röntgeneinkristalluntersuchungen in einem eigenen Strukturtyp und ist zu keiner der Verbindungen aus der Reihe $\text{MH}_3\text{IO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Ni}$) isotyp. Die Wasserstoffatome der $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ -Ionen befinden sich, wie auch bei der Ni- und Mg-Verbindung, in meridionaler Position. Die Kupferionen besitzen eine verzerrt quadratisch pyramidale Umgebung. Dabei stammen die vier Sauerstoffatome in der Basis von drei Periodationen, wobei eines zweizählig am Kupfer koordiniert ist. An der Spitze befindet sich das Kristallwassermolekül. Ein weiteres Sauerstoffatom befindet sich im Abstand von 261,3(4) pm unterhalb der Basis, wodurch es zu einer 5+1 Koordination kommt.

Mit Neutroneneinkristalluntersuchungen an $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{51}(\text{MoNO})_6\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ wurde zum erstenmal ein derartiger Riesencluster mit dieser Methode untersucht. Die Verfeinerung der Struktur zeigte, daß die 53 H_2O -Moleküle, die um das Clusteranion angeordnet sind, eine starke Fehlordnung aufweisen. Die Wasserstoffpositionen der an das Clusteranion koordinierten H_2O -Moleküle konnten bestimmt werden. Die zwölf terminalen H_2O -Moleküle bilden zwei H_2O -Sechsringe, die innerhalb der Ringebene durch starke Wasserstoffbrücken stabilisiert werden. Die übrigen Wasserstoffatome dieser H_2O -Moleküle sind an flächenverknüpften MoO_6 -Oktaedern koordiniert. Weiterhin konnten 30 der erwarteten 42 Ammoniumionen in der Elementarzelle mit ihren dazugehörigen Wasserstoffatomen lokalisiert werden. Die daraus beobachteten Wasserstoffbrücken ließen erkennen, daß die H_2O -Moleküle

stärkere Wasserstoffbrückenakzeptoren sind als die Sauerstoffatome im Anionencluster.

Weiterhin konnten im Rahmen einer Kooperation mit den Arbeitskreisen von Frau Professor Okonska-Kozłowska aus Kattowitz (Polen) sowie mit Herrn Professor Wenclawiak, Siegen, die Kristallstrukturen von $\text{Cd}_{0.967}\text{Ga}_{0.022}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ und der metallorganischen Verbindung $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ gelöst werden.

13. Literaturverzeichnis

- [1] G. Eichinger, G. Semrau,
Lithiumbatterien,
Chem. unserer Zeit **24** (1990) 32-36 und 90-96.
- [2] T. Nakumura, T. Akutagawa, K. Honda, A.E. Underhilt, A.T. Coomers,
R.H. Friend,
A Molecular Metal with Ion-conducting Channels,
Nature **394** (1998) 159-162.
- [3] VDI-Technologiezentrum, Abt. Zukünftige Technologien,
Technologieanalyse: Festkörper-Ionik,
VDI-Verlag 1999.
- [4] A. Guthausen, G. Zimmer, S. Laukemper-Ostendorf, P. Blümer, B.
Blümich,
NMR-Bildgebung und Materialforschung,
Chem. unserer Zeit **32** (1998) 73-82.
- [5] P. Colombet, A.R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani,
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials,
Springer-Verlag, Berlin, **1998**.
- [6] Ch. Wickel, J. Senker, H.D. Lutz,
⁶Li MAS-NMR Studies on Fast Ionic Conducting $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$,
Cryst. Res. Technol. **31** (1996) 881-884.
- [7] Ch. Wickel,
Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Lithiumchlorid-
mischkristallen vom Spinell-Typ,
Diplomarbeit, Universität-GH Siegen (1992).
- [8] Ch. Wickel,
Beiträge zur Strukturchemie von schnellen Lithiumionenleitern,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1995).
- [9] A.F. Wright, M.S. Lehmann,
The Structure of Quartz at 25 and 590°C Determined by Neutron Diffraction,
J. Solid State Chem. **36** (1981) 371-380.
- [10] H.T. Evans, D.E. Appleman, D.S. Handwerker,
Am. Crystallogr. Assoc. Ann. Meet. Prog. 42. Cambridge, Massachusetts,
USA (1963).

-
- [11] WinXpow Version 1.04,
Stoe Powder Diffraction Software,
Stoe&CIE GmbH, Darmstadt (1999).
- [12] J. Rodriguez-Carvajal,
FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching
Analysis,
Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV.
Congress of the IUCr, p.127, Toulouse, France (1990).
- [13] H.M. Rietveld,
A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures,
J. Appl. Cryst. **2** (1969) 65-71.
- [14] L. Koester, H. Rauch,
Summary of Neutron Scattering Lengths,
IAEA-Contract 2517/RB (1983).
- [15] A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews,
Asemi-Empirical Method of Absorption Correction,
Acta Cryst. **A24** (1968) 351-359.
- [16] E.J. Gabe, Y. le Page, J.-P. Charland, F.L. Lee, P.S. White,
NRCVAX – An Interactive Program System for Structure Analysis,
J. Appl. Cryst. **22** (1989) 384-387.
- [17] G.M. Sheldrick,
SHELX-93: Program for the Refinement of Crystal Structures,
Univ. Göttingen (1993).
- [18] E. Dowty,
ATOMS: A Computer Program for Displaying Atomic Structures,
Version 3.1 for Windows; 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663
USA.
- [19] X-Red, STOE&CIE, Darmstadt, 1997.
- [20] X-Shape, STOE&CIE, Darmstadt, 1997.
- [21] G.M. Sheldrick,
SHELX-97: Program for the Refinement of Crystal Structures,
Univ. Göttingen, 1997.
- [22] M. Meven, G. Roth,
RWTH Aachen (1996).

- [23] V.F. Sears,
Neutron Scattering Lengths and Cross Sections,
Neutron News **3** (1992) 26-37.
- [24] F. Bloch, W.W. Hansen, M.E. Packard,
The Nuclear Induction Experiment,
Phys. Rev. **70** (1946) 474-485.
- [25] E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound,
Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in Solids,
Phys. Rev. **69** (1946) 37 - 38.
- [26] E.R. Andrew,
The Narrowing of NMR Spectra of Solids by High - Speed Specimen
Rotation and the Resolution of Chemical Shift and Spin Multiplet Structures
for Solids,
Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **8** (1971) 1 - 39.
- [27] A. Pines, M.G. Gibby, I.S. Waugh,
Proton - Enhanced NMR of Dilute Spins in Solids,
J. Chem. Phys. **59** (1973) 569-590.
- [28] R. Nagel, Ch. Wickel, J. Senker, H.D. Lutz,
⁶Li and ⁷Li MAS-NMR Studies on Fast Ionic Conducting Inverse Spinel-
type $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ and Normal Spinel-type Li_2ZnCl_4 ,
Solid State Ionics **130** (2000) 169-173.
- [29] C.A. Fyfe,
Solid State NMR for Chemists,
C. F. C. Press, Guelph, Canada (1983).
- [30] A. Weiss,
Kernmagnetische Resonanz in der Festkörperchemie,
Angew. Chem. **84** (1972) 498 - 511.
- [31] R. Kanno, Y. Takeda, K. Takada, O. Yamamoto,
Ionic Conductivity and Phase Transition of the Spinel System $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{1+x}\text{Cl}_4$
(M=Mg, Mn, Cd),
J. Electrochem. Soc. **131** (1984) 469-474.
- [32] H.D. Lutz,
Schnelle Lithium-Ionenleiter – Chemie und Anwendung,
Nachr. Chem. Tech. Lab. **43** (1995) 418-420.

- [33] H.D. Lutz, P. Kuske, K. Wussow,
Ionic Motion of Tetrahedrally and Octahedrally Coordinated Lithium Ions
in Ternary and Quaternary Halides,
Solid State Ionics **28-30** (1988) 1282-1286.
- [34] A.R. West,
Solid Elektrolytes,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93** (1989) 1235-1241.
- [35] Ch. Wickel, Z. Zhang, H.D. Lutz,
Kristallstruktur und Elektrische Leitfähigkeit von $\text{Li}_{2-2x}\text{Mn}_{1+x}\text{Cl}_4$ -
Spinelltyp-Mischkristallen,
Z. Anorg. Allg. Chem. **620** (1994) 1537-1542.
- [36] Ch. Wickel, H.D. Lutz,
Crystal Structure of Lithium Magnesium Chloride, $\text{Li}_{1,7}\text{Mg}_{1,15}\text{Cl}_4$,
Z. Kristallogr. **213** (1998) 27.
- [37] M. Feuerstein, R.F. Lobo,
Characterization of Li Cations in Zeolite LiX by Solid-State NMR
Spectroscopy and Neutron Diffraction,
Chem. Mater. **10** (1998) 2197-2204.
- [38] D. Müller, W. Gessner, H.J. Behrens, G. Scheller,
Determination of the Aluminium Coordination in Aluminium-Oxygen
Compounds by Solid State High Resolution ^{27}Al NMR,
Chem. Phys. Let. **79** (1981) 59-62.
- [39] D. Massiot, I. Farnan, N. Gautier, D. Trumeau, A. Trokiner, J.P. Coutures,
 ^{71}Ga and ^{69}Ga Nuclear Magnetic Resonance Study of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Resolution
of Four- and Six-fold Coordinated Ga Sites in Static Conditions,
Solid State Nucl. Magn. Reson. **4** (1995) 241-248.
- [40] J.F. Stebbins, Z. Xu, D. Vollath,
Cation Exchange Rates and Mobility in Aluminium-Doped Lithium
Orthosilicate: High-Resolution Lithium-6 NMR Results,
Solid State Ionics **78** (1995) L1-L8.
- [41] S.J. Opella, M.H. Frey,
Detection of Individual Carbon Resonances in Solid Proteins,
J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 5856-5857.

- [42] T.W. Groß,
Kernmagnetische Resonanz – Methoden und Anwendungen in der
Materialforschung,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1999).
- [43] J. Spector, G. Villeneuve, L. Hanebali, Ch. Cros,
NMR Investigation of the Lithium(+) Ion Mobility in the Double Chlorides
Lithium Magnesium Chloride (Li_2MgCl_4 and LiMgCl_3),
Mater. Lett. **1** (1982) 43-48.
- [44] K.E. Sickafus, J.M. Wills,
Structure of Spinel,
J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 3279-3291.
- [45] R. Nagel,
Röntgeneinkristalluntersuchungen an Chromselenid-Spinellen und MAS
Festkörper-NMR-Messungen an schnellen Lithiumionenleitern,
Diplomarbeit, Universität-GH Siegen (1996).
- [46] R.D. Shannon,
Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic
Distances in Halides and Chalcogenides,
Acta Cryst. **A32** (1976) 751-767.
- [47] M. Schneider, M. Partik, H.D. Lutz,
Kristallstrukturen von MgCr_2O_4 -Typ, Li_2VCl_4 und Spinell-Typ Li_2MgCl_4
und Li_2CdCl_4 ,
Z. Anorg. Allg. Chemie **620** (1994) 791-795.
- [48] S. Forsén, R.A. Hoffman,
Study of Moderately Rapid Chemical Exchange Reactions by Means of
Nuclear Magnetic Double Resonance,
J. Chem. Phys. **39** (1963) 2892-2901.
- [49] G.A. Morris, R. Freeman,
Selective Excitation in Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance,
J. Magn. Reson. **29** (1978) 433-462.
- [50] C.R. Malloy, A.D. Sherry, R.L. Nunnally,
 ^{13}C NMR Measurement of Flux through Alanine Aminotransferase by
Inversion- and Saturation-Transfer Methods,
J. Magn. Reson. **64** (1985) 243-254.

- [51] ORIGIN, Version 4.10, © Microcal Software, Inc..
- [52] P. Kuske, W. Schäfer, H.D. Lutz,
Neutron Diffraction Studies on Spinel Type Li_2ZnCl_4 ,
Mater. Res. Bull. **23** (1988) 1805-1808.
- [53] J. Emery, J.Y. Buzare, O. Bohnke, J.L. Fourquet,
Lithium-7 NMR and Ionic Conductivity Studies of Lanthanum Lithium
Titanate Electrolytes,
Solid State Ionics **99** (1997) 41-51.
- [54] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound,
Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption,
Phys. Rev. **73** (1948) 679-712.
- [55] H.D. Lutz, W. Schmidt, H. Haueseler,
Chloride Spinel: A New Group of Solid Lithium Electrolytes,
J. Phys. Chem. Solids **42** (1981) 287-289.
- [56] R. Kanno, Y. Takeda, O. Yamamoto,
Ionic Conductivity of Solid Lithium Ion Conductors with the Spinel
Structure: Li_2MCl_4 (M = Mg, Mn, Fe, Cd),
Mater. Res. Bull. **16** (1981) 999-1005.
- [57] G.A. Eckstein, G. Eckold, W. Schmidt, H.J. Steiner, H.D. Lutz,
Dynamics of lithium ions in spinel-type $^7\text{Li}_2\text{MnCl}_4$,
Solid State Ionics **111** (1998) 283-287.
- [58] W. Viebahn, W. Rüdorff, H. Kornelson,
Fluor-Trirutile $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ und zwei neue Sauerstoff-Trirutile
 $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{O}_6$,
Z. Naturforsch. **B22** (1967) 1218.
- [59] W. Viebahn, W. Rüdorff, R. Hänsler,
Untersuchungen an ternären und quaternären Fluoriden III, Fluor-Trirutile
und weitere Lithiumhexafluorometallate, $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$,
Chimia **23** (1969) 503-510.
- [60] W. Viebahn,
Untersuchungen an quaternären Fluoriden $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$; Die Struktur von
 LiCaAlF_6 ,
Z. Anorg. Allg. Chem. **386** (1971) 335-339.

- [61] W. Viebahn,
Untersuchungen an quaternären Fluoriden $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$; Die Struktur von LiMnGaF_6 ,
Z. Anorg. Allg. Chem. **413** (1975) 77-84.
- [62] J. Gaile, W. Rüdorff,
 $\text{LiPbM}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen sowie die Verbindungen $\text{Pb}_3(\text{AlF}_6)_2$ und $\text{Pb}_3(\text{TiF}_6)_2$,
Z. Naturforsch. **B31** (1976) 684.
- [63] J. Gaile, W. Rüdorff, W. Viebahn,
Zur Struktur der $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen. Neue Verbindungen mit $\text{M}^{\text{III}}=\text{In}$ und Ti .
Z. Anorg. Allg. Chem. **430** (1977) 161-174.
- [64] C. Reber, H.U. Guedel, G. Meyer, T. Schleid, C.A. Daul,
Optical Spectroscopic and Structural Properties of V^{3+} -Doped Fluoride, Chloride, and Bromide Elpasolite Lattices,
Inorg. Chem. **28** (1989) 3249-3258.
- [65] D.E. Partin, M.O'Keeffe,
The Structures and Crystal Chemistry of Magnesium Chloride and Cadmium Chloride,
J. Solid State Chem. **95** (1991) 176-183.
- [66] H. Ott,
Die Raumgitter der Lithiumhalogenide,
Physikalische Zeitschrift **24** (1923) 209-212.
- [67] H.P. Beck, D. Wilhelm,
 In_7Cl_9 – eine neue „alte“ Verbindung im System In-Cl,
Angew. Chem. **103** (1991) 897-898.
- [68] A. Ferrari, A. Braibanti, G. Bigliardi,
Refinement of the Crystal Structure of NiCl_2 and of Unit-cell Parameters of some Anhydrous Chlorides of Divalent Metals,
Acta Cryst. **16** (1963) 846-847.
- [69] M.K. Wilkinson, J.W. Cable, E.O. Wollan, W.C. Koehler,
Neutron Diffraction Investigation of the Magnetic Ordering in FeBr_2 , CoBr_2 , FeCl_2 and CoCl_2 ,
Phys. Rev. **113** (1959) 497-507.

- [70] S.C. Abrahams, R.C. Sherwood, J.L. Bernstein, K. Nassau,
Transition Metal Iodates II. Crystallographic, Magnetic, and Nonlinear
Optic Survey of the 3d Iodates,
J. Solid State Chem. **7** (1973) 205-212.
- [71] J.B.A.A. Elemans, G.C. Verschoor,
Investigations on Hydrated Iodates of Ni and Co(II); Crystal Structure,
J. Inorg. Nucl. Chem. **35** (1973) 3183-3189.
- [72] N.I. Sorokina, E.E. Vinogradov, V.V. Ilyukhin, N.V. Belov,
Crystal Structure of Magnesium Iodate Tetrahydrate ($\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),
Dokl. Akad. Nauk SSSR **247** (1979) 106-109.
- [73] H. Möller, E. Suchanek, H.D. Lutz, W. Paulus,
Neutronenbeugungs-Untersuchungen von $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen,
Z. Naturforsch. **49b** (1994) 1334-1338.
- [74] C. Rocchiccoli,
Spectrographic Study of the Infrared Absorption of Mineral Compounds
Containing the Group XO_3 ,
Ann. Chim. (Paris) **5** (1960) 999-1036.
- [75] K. Nassau, J.W. Shiever, B.E. Prescott,
Transition Metal Iodates I. Preparation and Characterisation of the 3d
Iodates,
J. Solid State Chem. **7** (1973) 186-204.
- [76] G. Pracht, R. Nagel, E. Suchanek, N. Lange, H.D. Lutz, M. Maneva,
IR- und Ramanspektren der isotypen Iodathydrate $\text{M}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}$,
 Ni , Co); Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
Z. anorg. allg. Chem. **624** (1998) 1355-1362.
- [77] L. Pauling,
The Principles determining the Structure of Complex Ionic Crystals,
J. Am. Chem. Soc. **51** (1929) 110-126.
- [78] I.D. Brown,
A Simple Structural Model for Inorganic Chemistry,
Chem. Soc. Rev. **7** (1978) 359-376.
- [79] I.D. Brown, D. Altermatt,
Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the
Inorganic Crystal Structure Database,
Acta Cryst **B41** (1985) 244-247.

- [80] N.E. Brese, M. O'Keeffe,
Bond-Valence Parameters for Solids,
Acta Cryst. **B47** (1991) 192-197.
- [81] M. O'Keeffe,
The Bond Valence Method in Crystal Chemistry. Modern Perspectives in
Inorganic Chemistry (Ed. E. Parthé),
Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1992) 163-175.
- [82] M. O'Keeffe, N.E. Brese,
Bond-Valence Parameters for Anion-Anion Bonds in Solids,
Acta Cryst **B48** (1992) 152-154.
- [83] G. Pracht,
Privatmitteilung (1999).
- [84] H. Alig,
Fortran-Programm KOPOL, KOrdinationsPOLyeder,
Frankfurt (1992).
- [85] R. Chidambaram, A. Sequeira, S.K. Sikka,
Neutron-Diffraction Study of the Structure of Potassium Oxalate
Monohydrate: Lone-Pair Coordination of the Hydrogen-Bonded Water
Molecule in Crystals,
J. Chem. Phys. **41** (1964) 3616-3622.
- [86] H.D. Lutz, K. Beckenkamp, H. Möller,
Weak Hydrogen Bonds in Solid Hydroxides and Hydrates,
J. Mol. Struct. **322** (1994) 263-266.
- [87] E. Suchanek, Z. Zhang, H.D. Lutz,
Magnesiumiodatdecahydrat $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – Kristallstruktur, Raman-
spektren, thermischer Abbau, Lone-P air -Radius von Iod(V),
Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 1957-1962.
- [88] H.D. Lutz, H. Möller, M. Maneva, W. Paulus, A. Cousson, J.P. Lauriat, E.
Elkaim,
Neutron and X-ray Single-Crystal Structure Determination of
 $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
Z. Kristallogr. **211** (1996) 170-175.

- [89] W.R. Busing, H.A. Levy,
The Effect of Thermal Motion on the Estimation of Bond Lengths from
Diffraction Measurements,
Acta Cryst. **17** (1964) 142-146.
- [90] H.D. Lutz, C. Jung, M. Trömel, J. Lösel,
Brown's Bond Valences, a Measure of the Strength of Hydrogen Bonds,
J. Mol. Struct. **351** (1995) 205-209.
- [91] W. Mikenda,
Stretching Frequency Versus Bond Distance Correlation of O-D(H)···Y
(Y=N, O, S, Se, Cl, Br, I) Hydrogen Bonds in Solid Hydrates,
J. Mol. Struct. **147** (1986) 1-15.
- [92] H.D. Lutz, C. Jung,
Water Molecules and Hydroxide Ions in Condensed Materials; Correlation
of Spectroscopic and Structural Data,
J. Mol. Struct. **404** (1997) 63-66.
- [93] R. Nagel, M. Botova, G. Pracht, E. Suchanek, M. Maneva, H.D. Lutz,
Kristallstruktur, Infrarot- und Ramanspektren sowie thermische Zersetzung
von Magnesiumtetrahydrogendimesoperiodat, $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
Z. Naturforsch. **54b** (1999), 999-1008.
- [94] Z. Zhang, H.D. Lutz, M. Georgiev, M. Maneva,
The First Beryllium Periodate: $\text{Be}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
Acta Crystallogr. **C52** (1996) 2660-2662.
- [95] D. Eßer,
Phasenanalytische Untersuchungen an Halogenaten, Periodaten zwei- und
dreiwertiger Metallionen und dem System Berylliumsulfat – Wasser,
Dissertation, Univ. Siegen (1993).
- [96] P. Tichý, A. Rüg, J. Benes,
Neutron Diffraction Study of Diammonium Trihydrogen Periodate,
 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ and its Deuterium Analogue, $(\text{ND}_4)_2\text{D}_3\text{IO}_6$,
Acta Crystallogr. **B36** (1980) 1028-1032.
- [97] M. Jansen, T. Kraft,
 $\text{Li}_2\text{H}_3\text{IO}_6$, eine neue Variante der Molybdänitstruktur,
Z. Anorg. Allg. Chem. **620** (1994) 53-57.

- [98] M. Jansen, A. Rehr,
Na₂H₃IO₆, eine Variante der Markasitstruktur,
Z. Anorg. Allg. Chem. **567** (1988) 95-100.
- [99] F. Bigoli, A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio
Camellini,
Crystal and Molecular Structure of Hexaquomagnesium Trihydrogen-
hexaoxiodate(VII),
Acta Crystallogr. **26B** (1970) 1075-1079.
- [100] A. Braibanti, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, F. Bigoli, M.A.
Pellinghelli,
Crystal and Molecular Structure of Magnesium and Cadmium
Trihydrogenhexaoxiodates(VII),
Rci. Sci. **39** (1969) 436.
- [101] M. Sasaki, T. Yarita, S. Sato,
Ba[H₃IO₆],
Acta Cryst. **C51** (1995) 1968-1970.
- [102] Z. Zhang, E. Suchanek, D. Eßer, H.D. Lutz, D. Nikolova, M. Maneva-
Petrova,
NiH₃IO₆·6H₂O - Kristallstruktur und Schwingungsspektren,
Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 845-852.
- [103] A. Braibanti, A. Tiripicchio, F. Bigoli, M.A. Pellinghelli,
Crystal and Molecular Structure of Cadmium Trihydrogenhexaoxo-
iodate(VII) Trihydrate,
Acta Crystallogr. **B26** (1970) 1069-1074.
- [104] R. Näsänen,
Studies on Copper(II) Periodates,
Acta. Chem. Scand. **8** (1954) 1587-1592.
- [105] R. Näsänen, R. Uggla, Y. Hirvonen,
Structure of Copper Periodate,
Suomen Kemistilehti, **B30** (1957) 31-33.
- [106] R. Näsänen, R. Uggla, K.A. Helin,
Copper Periodates,
Suomen Kemistilehti, **B31** (1958) 162-164.

- [107] I.R. Näsänen, R. Uggla, A. Salo,
Studies on Copper Sodium Periodate,
Suomen Kemistilehti, **B31** (1958) 176-179.
- [108] M. Maneva, M. Botova, D. Nikolova, M. Georgiev,
Synthesis, Thermal and Calometric Investigation of $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and
 $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
Thermochim. Acta **354** (2000) 21.
- [109] M. Botova, R. Nagel, M. Maneva und H.D. Lutz,
Kristallstruktur, Infrarot- und Ramanspektren von Kupfertri-
hydrogenperiodatmonohydrat, $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **627** (2001) 1-8.
- [110] M. Drätovský, J. Koslerová,
Salts of the periodic acid-XII Magnesium periodates,
Coll. Czech. Chem. Comm. **31** (1966) 4375-4384.
- [111] H. Siebert,
Chemie der Überiodsäure und der Periodate,
Fortschr. Chem. Forsch. **8** (1967) 470-492.
- [112] H. Siebert, G. Wieghardt,
Schwingungsspektren von Überiodsäuren und Periodaten -II IO_4^- und
 H_4IO_6^- ,
Spectrochim. Acta **27a** (1971) 1677-1686.
- [113] N.G. Golubeva, P.A. Korotkov ,
Raman Spectra and Structural Features of Periodates,
Ukr. Khim. Zh. Russ. Ed. **29** (1984) 679-685.
- [114] Th. Kraft, M. Jansen,
Zur Existenz des Tetrahydrogenorthoperiodations; Die Kristallstruktur von
 $\text{LiH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **620** (1994) 805-808.
- [115] A. Ferrari, A. Braibanti, A. Tiripicchio,
The Crystal Structure of Tetrapotassium Dihydrogen Decaoxodi-
iodate(VII) Octahydrate,
Acta Crystallogr. **19** (1965) 629-636.
- [116] A. Trnosko, E. Nachbaur, F. Belaj,
Tetrasilbermesoperiodate, $\text{Ag}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}$: Structure and Color Phenomenon,
J. Solid State Chem. **113** (1994) 393-397.

- [117] K.M. Tobias, M. Jansen,
Zur Kenntnis von $\text{Na}_5\text{HI}_2\text{O}_{10}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **538** (1986) 159-165.
- [118] M. Jansen, R. Müller,
 $\text{Li}_2\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Das erste Tetrahydrogendimesoperiodat,
Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 1901-1906.
- [119] G. Pracht, N. Lange, H.D. Lutz,
High-temperature Raman spectroscopic studies on nickel iodates,
Thermochim. Acta **293** (1997) 13-24.
- [120] G. Pracht,
Präparative, röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Iodaten zweiwertiger Übergangsmetalle,
Dissertation, Univ. Siegen (1998).
- [121] M. Maneva, M. Georgiev, N. Lange, H.D. Lutz,
Beryllium iodates and periodates. X-ray, IR, and Raman studies,
Z. Naturforsch. **46b** (1991) 795-799.
- [122] MolEN, A Iterative Structure Solution Procedure, Enraf Nonius, Delft,
The Netherlands (1990).
- [123] M. Catti, G. Ferraris,
Twinning by Merohedry and X-ray Crystal Structure Determination,
Acta Crystallogr. **A32** (1976) 163-165.
- [124] J.-K. Liang, Y.-D. Yu, S.-L. Ding,
Structure and phase transitions of magnesium iodate crystals,
Wu Li Hsueh Tao **27** (1978) 710-722.
- [125] M. Maneva, V. Koleva,
Thermal and calorimetric investigations of $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 10, 4$) and their deuterated analogs,
J. Therm. Anal. **42** (1994) 1917-1923.
- [126] H.D. Lutz,
Bonding and Structure of Water Molecules in Solid Hydrates. Correlation of Spectroscopic and Structural Data,
Struct. Bonding (Berlin) **69** (1988) 97-125.

- [127] C.H. Görbitz,
Variable Hydrogen Bond Lengths in Hydrated Complexes of Formate and Methylammonium Ions,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **10** (1996) 2213-2219.
- [128] N.B. Shamrai, V.M. Ionov, Yu.N. Saf'yanov, E.A. Kuz'min, V.V. Ilyukhin, M.B. Varfolomeev,
Crystal Structure of Samarium Periodate Tetrahydrate,
Zhur. Neorg. Khim. **22** (1977) 2298-2299, Russ. J. Inorg. Chem. **22** (1977) 1243-1244.
- [129] V. Adelsköld, P.E. Werner, M. Sundberg, R. Uggla,
Powder Diffraction Studies on Dicopper(II) Paraperiodate,
Acta Chem.Scand. **A35** (1981) 789-794.
- [130] H. Siebert, B. Brehler,
Kristallstruktur und Schwingungsspektrum von $K_4I_2O_9$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **362** (1968) 301-311.
- [131] B.K. Chaudhuri, H.G. Mukherjee,
Review of Periodic Acides and Periodates (Simple and Complex),
J. Indian Chem. Soc. **56** (1979) 1098-1107.
- [132] H. Ratajczak, A.M. Yaremko,
Theory of the Profiles of Hydrogen Stretching Infrared Bands of Hydrogen-Bonded Solids; Fermi Resonance Effect and Strong Coupling between the High-Frequency Hydrogen Stretching Vibration and Low-Frequency Phonons,
Chem. Phys. Letters **314** (1999) 122-131.
- [133] K. Unterderweide, B. Engelen, K. Boldt,
Strong Hydrogen Bonds in Acid Selenites: Correlation of Infrared Spectroscopic and Structural Data,
J. Mol. Struct. **322** (1994) 233-239.
- [134] B. Berglund, J. Lindgren, J. Tegenfeldt,
On the Correlation Between Deuteron Quadropole Coupling Constants, O-H and O-D Stretching Frequencies and Hydrogen Bond Distances in Solid Hydrates,
J. Mol. Struct. **43** (1978) 179-191.

-
- [135] L.J. Pejov, G. Jovanovski, O. Grupce, B. Soptrajanov,
Infrared Investigation of $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; A PSE-UDO JAHN-Teller Complex,
Acta Chim. Slov. **44** (1997) 197-211.
- [136] E. Libowitzky,
Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H...O Hydrogen Bond Lengths in Minerals,
Mh. Chemie **130** (1999) 1047-1059.
- [137] P. Naumov, G. Jovanovski,
Vibrational Studies of the Solid Imidazole and Pyridine Adducts of Metal(II) Saccharinates I. The OH/OD and NH/ND Stretching Regions of the Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes,
Solid State Sciences, **2** (2000) 249-256.
- [138] H.D. Lutz,
Hydroxide Ions in Condensed Materials - Correlation of Spectroscopic and Structural Data,
Struct. Bonding (Berlin) **82** (1995) 85-103.
- [139] J. Schiffer, D.F. Hornig,
Vibrational Dynamics in Liquid Water: A New Interpretation of the Infrared Spectrum of the Liquid,
J. Chem. Phys. **49** (1968) 4150-4160.
- [140] M. Falk, C.-H. Huang, O. Knop,
Infrared Studies of Water in Crystalline Hydrates: Location of Hydrogen Atoms and Evidence for a Furcated Hydrogen Bond in $\text{K}_2\text{SnCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$,
Can. J. Chem. **52** (1974) 2380-2388.
- [141] M. Falk, C.-H. Huang, O. Knop,
Infrared Studies of Water in Crystalline Hydrates: $\text{KSnCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, an Untypical Monohydrate,
Can. J. Chem. **52** (1974) 2928-2931.
- [142] A. Eriksson, J. DeVillevin, F. Romain,
Normal Vibrations and Vibrational Amplitudes of the Water molecule in Crystalline Barium Nitrite Monohydrate, $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$,
J. Mol. Struct. **140** (1986) 19-32.

- [143] H.D. Lutz, H. Möller,
H/D Isotope Enrichment Effects in Partially Deuterated Hydrates
 $\text{SrCl}_2 \cdot (\text{H/D})_2\text{O}$ and $\text{BaCl}_2 \cdot (\text{H/D})_2\text{O}$,
J. Mol. Struct. **295** (1993) 147-153.
- [144] M.T. Pope, A. Müller,
Chemie der Polyoxometallate: Aktuelle Variationen über ein altes Thema
mit interdisziplinären Bezügen,
Angew. Chem. **103** (1991) 56-70.
- [145] M.T. Pope,
Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Inorg. Chem. Concepts),
Springer, Berlin (1983).
- [146] P. Kögerler,
Privatmitteilung
- [147] A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, W. Plass, A. Proust, L.
Dloczik, C. Menke, J. Meyer, R. Rohlfing,
New Perspectives in Polyoxometalate by Isolation of Compounds Con-
taining Very Large Moieties as Transferable Building Blocks: $(\text{NMe}_4)_5$
 $[\text{As}_2\text{Mo}_8\text{V}_4\text{AsO}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 65\text{H}_2\text{O}$,
 $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_{18}(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{NH}_4)_{12}$
 $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **620** (1994) 599-619.
- [148] C. Wilkinson, H.W. Khamis, R.F.D. Stansfield, G.J. McIntyre,
Integration of Single-Crystal Reflections Using Area Multidetectors,
J. Appl. Cryst. **21** (1988) 471-478.
- [149] R.L. Cook, F.C. De Lucia, P. Helmlinger,
Molecular Force Field and Structure of Water: Recent Microwave Results,
J. Mol. Spectra. **53** (1974) 62-76.
- [150] P.K. Baltzer, H.W. Lehmann, M. Robbins,
Insulating Ferromagnetic Spinel,
Phys. Rev. Letters **15** (1965) 493.
- [151] H.D. Lutz, V. Koch, I. Okonska-Kozłowska,
Phase Diagrams in the Quaternary Systems $\text{M}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{X}_4$, $\text{M} = \text{Cd}, \text{Mn}$
and $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$
J. Solid State Chem. **51** (1984) 69 - 75.

- [152] J. Krok-Kowalski, H. Rej, T. Gron, J. Warczewski, T. Mydlarz, I. Okonska-Kozłowska,
Influence of the Substitution of Cu Ions for Cd Ions on the Crystallographic and Magnetic Properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ Spinels,
J. Magn. Magn. Mater. **137** (1994) 329 - 338.
- [153] I. Okonska-Kozłowska, E. Malicka, A. Waskowska, T. Mydlarz,
Distribution of Metal Ions and Magnetic Properties in Spinel System $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_{2x/3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$,
J. Solid State Chem. **148** (1999) 215-219.
- [154] I. Okonska-Kozłowska, E. Malicka, R. Nagel, H.D. Lutz,
Growth of $\text{M}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ (M = Cd, Zn) single crystals by chemical vapour transport and their crystal structure,
J. Alloys Comp. **292** (1999) 90-95.
- [155] H. von Philipsborn,
Crystal Growth and Characterisation of Chromium Sulfo- and Seleno-Spinels,
J. Cryst. Growth **9** (1971) 296-304.
- [156] K. Klosse,
A New Productivity Function and Stability Criterion in Chemical Vapour Transport Process,
J. Solid State Chem. **15** (1975) 105-116.
- [157] W. Piekarczyk,
Thermodynamic Model of Chemical Vapour Transport and its Application to some Ternary Compounds,
J. Cryst. Growth **89** (1988) 267-286.
- [158] T.G. Aminov, N.K. Bel'skij, E.S. Vigileva, G.I. Vinogradova, V.T. Kalinnikov, G.G. Shabunina,
Synthesis of Gallium-doped Cadmium Chromium Selenide (CdCr_2Se_4) Crystals and Measurement of the Photomagnetic Effect in them,
Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **12** (1976) 1297-1298.
- [159] V.T. Kalinnikov, T.G. Aminov, L.L. Golik, L.N. Novikov, V.A. Zhegalina, N.S. Shumilkin,
Effect of Vacuum Heat Treatment on the Electrical Properties of Pure and Doped Cadmium Chromium Selenide (CdCr_2Se_4) Single Crystals,
Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **14** (1978) 1408-1414.

- [160] L. Treitinger, H. Pink, H. Göbel,
Influence of Selenium Deficiencies on the Properties of Indium-doped Cadmium Chromium Selenide (CdCr_2Se_4) Single Crystals,
J. Phys. Chem. Solids **39** (1978) 149-153.
- [161] R.A. Doroshenko, V.G. Veselago, M.M. Farzbtbinov, V.T. Kalinnikov,
Visual Observation of Light Action on Domain Structure in the Gallium-doped Cadmium Chromium Selenide (CdCr_2Se_4) Magnetic Semiconductor,
Fiz. Tverd. Tela **22** (1980) 2216-2218.
- [162] R.A. Doroshenko, V.G. Veselago,
Susceptibility Disaccommodation and Photoinduced Anisotropy in the Gallium-doped Cadmium Chromium Selenide (CdCr_2Se_4) Magnetic Semiconductor,
Fiz. Tverd. Tela **23** (1981) 1170-1172.
- [163] I. Okonska-Kozłowska, H.D. Lutz, T. Gron, J. Krok, T. Mydlarz,
Darstellung, Elektrische und Magnetische Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_{0.667x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ -Spinell Einkristallen,
Mat. Res. Bull. **19** (1984) 1-5.
- [164] T. Gron, H. Duda, J. Warczewski,
Transport Phenomena in the Antiferromagnetic Spinels Zinc Gallium Chromium Selenide ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_{0.667x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$) ($0.0 \leq x \leq 0.5$),
J. Magn. Magn. Mater. **83** (1990) 487-489.
- [165] H.D. Lutz, W. Becker, W.W. Bertram,
Solid State Reactions in Chalcogenide Systeme. VI. Ion Distribution Equilibria between $\text{MCr}_2(\text{S}, \text{Se})_4$ Spinel Solid Solutions and $\text{M}(\text{S}, \text{Se})$ or $\text{Cr}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ Solid Solutions,
J. Solid State Chem. **37** (1981) 165-170.
- [166] V. Plies,
Massenspektroskopische Untersuchungen der Gasphase über $\text{CrCl}_3/\text{Cl}_2$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **556** (1988) 120-128.
- [167] V.P. Glushko, *Termitsheskije Konstanti Veshtshestw*, Vol.1, Viniti, Moscow, (1971).
- [168] I. Barin, O. Knacke, O. Kubashewski,
Thermochemical Properties of Inorganic Substances,
Springer-Verlag, Berlin, (1973).

- [169] I. Barin, O. Knacke, O. Kubashewski,
Thermochemical Properties of Inorganic Substances (Supplement),
Springer-Verlag, Berlin, (1977).
- [170] A. Pajączkowska, W. Piekarczyk, P. Peshev, A. Toshev,
Growth of ZnCr_2O_4 Single Crystals by Chemical Transport,
Mater. Res. Bull. **16** (1981) 1091-1097.
- [171] W. Bieger, W. Piekarczyk, G. Krabess, G. Stöver, Ngyen van Hai,
On the Chemical vapor Transport of Nickel Titanate with Selenium
Tetrachlorid,
Cryst. Res. Technol. **25** (1990) 375-84.
- [172] V.P. Glushko,
Thermodynamical Properties of Individual Substances,
Vol. III/2, Nauka, Moscow, (1981).
- [173] R.J. Ljalikova, A.I. Merkulov, S.T. Radaucan, V.E. Tèzlèvan,
Thermodynamic Analysis of the Transport process of the Semiconducting
Magnetic Spinel Cadmium Chromium Selenide (CdCr_2Se_4),
Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg.Mater. **18** (1982) 1968-1971.
- [174] H. Oppermann,
Das Reaktionsgleichgewicht $2\text{CrCl}_{3, f, g} + \text{Cl}_{2, g} = 2\text{CrCl}_{4, g}$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **359** (1968) 51-57.
- [175] B.I. Nolång, M.W. Richardson,
The Transport Flux Function – A new Method for Predicting the Rate of
Chemical Transport in Closed System,
J. Cryst. Growth **34** (1976) 198 204.
- [176] B. Nolång,
Information Cards, EKVI SYSTEM, Computer Program, (1990) (Uppsala
University, Institute of Chemistry).
- [177] J. Zwinscher, H.D. Lutz,
Lattice Vibration Spectra LXXXIV. Lattice Dynamics of Spinel-Type
 CoCr_2S_4 , ZnCr_2S_4 , ZnCr_2Se_4 , CdCr_2Se_4 and HgCr_2Se_4 ,
J. Solid State Chem. **118** (1995) 43-52.

- [178] H.D. Lutz, W. Becker, B. Müller, M. Jung,
Raman Single Crystal Studies of Spinel Type MCr_2S_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$), MIn_2S_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) $\text{MnCr}_{2-2x}\text{In}_x\text{S}_4$ and $\text{Co}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$
(Lattice Vibration Spectra XLVII),
J. Raman Spectrosc. **20** (1989) 99-103.
- [179] T.N. Borovskaya, L.A. Butman, V.G. Tsirel'son, M.A. Poraikoshits, T.G. Aminov, R.P. Ozerov,
Electron Density Distribution in Cadmium Chromium Sulfide (CdCr_2S_4) and Cadmium Chromium Selenide (CdCr_2Se_4) Crystals: Precision X-ray Diffraction Study,
Kristallografiya **36** (1991) 612-616.
- [180] Ya. A. Kesler,
Interatomic Distances in Oxides, Sulfides, and Selenides with very Dense Packing,
Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **29** (1993) 165-173.
- [181] Bayer Leverkusen,
Bayer Manual for the Rubber Industry,
Rubber Division, Technical Service Section 1971.
- [182] K.H. Bückel,
Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel,
Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- [183] K. Gleu, R. Schwab,
Disubstituierte Dithiocarbamate („Carbate“) als Fällungsreagenzien für Metalle,
Angew. Chem. **62** (1950) 320-324.
- [184] A. Hulanicki,
Complexation Reactions of Dithiocarbamates,
Talanta **14** (1967) 1371-1392.
- [185] J. Garaj,
The Crystallochemistry of Dithiocarbamate Complexes,
Proc. Conf. Coord. Chem. **9** (1983) 83-86.
- [186] S. van Duijn, P.F.M. Durville, G.M. van Rosmalen,
Removing Heavy Metals from Aqueous Media,
Eur. Pat. Appl. EP 116988 (1984).

- [187] R.J. Magee, J.O. Hill,
The Analytical Chemistry of Metal Dithiocarbamate Complexes,
Rev. Anal. Chem. **8** (1985) 5-72.
- [188] H. Beer
Synergien bei der Chelatextraktion von Palladium und Rhodium mit
überkritischem Kohlendioxid,
Dissertation, Universität-GH Siegen (2001).
- [189] M. Catti, G. Ferraris,
Twinning by Merohedry and X-ray Crystal Structure Determination,
Acta Crystallogr. **A32** (1976) 163-165.
- [190] P.C. Christidis, P.J. Rentzeperis,
The Crystal Structure of Bis(N-tert-butylthiocarbamato)(tricyclohexyl-
phosphine)platinum(II) Cyclohexane Solvate,
Acta Cryst. **B35** (1979) 2543-2547.
- [191] C.L. Raston, A.H. White,
Crystal Structures of Tris(diethylthiocarbamato)-antimony(III) and –
bismuth(III),
J. Chem. Soc. **9** (1976) 791-794.
- [192] A.J. Blake, P. Kathirgamanathan, M.J. Toohey,
Structures of a Novel Trinuclear Palladium(II)dithiocarbamate Complex
and of Bis(diethylthiocarbamato)dibromopalladium(IV),
Inorg. Chim. Acta **303** (2000) 137-139.
- [193] C.C. Sceney, R.J. Magee,
Palladium Dithiocarbamates,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. **10** (1974) 323-330.
- [194] C.C. Hadjikostas, G.A. Katsoulos, S.K. Shakhathreh,
Synthesis and Spectral Studies of some New Palladium(II) and
Platinum(II) Dithiocarbamate Complexes. Reactions of Bases with the
Corresponding N-Alkyldithiocarbamates,
Inorg. Chim. Acta **133** (1987) 129-132.

Publikationen

1. R. Nagel, H.D. Lutz,
Crystal Structure of Dichromium Mercury Tetraselenide, HgCr_2Se_4 ,
Z. Kristallogr. 211 (1996) 927.
2. G. Pracht, R. Nagel, E. Suchanek, N. Lange, H.D. Lutz, M. Maneva,
IR- und Ramanspektren der isotypen Iodhydrate $\text{M}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}$,
 Ni , Co); Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
Z. anorg. Allg. Chem. **624** (1998) 1355-1362.
3. R. Nagel, M. Botova, G. Pracht, E. Suchanek, M. Maneva, H.D. Lutz,
Kristallstruktur, Infrarot- und Ramanspektren sowie thermische Zersetzung
von Magnesiumtetrahydrogendimesoperiodat, $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
Z. Naturforsch. **54b** (1999), 999-1008.
4. I. Okonska-Kozłowska, E. Malicka, R. Nagel, H.D. Lutz,
Growth of $\text{M}_x\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($\text{M} = \text{Cd}$, Zn) single crystals by chemical vapour
transport and their crystal structure,
J. Alloys Comp. **292** (1999) 90-95.
5. R. Nagel, Ch. Wickel, J. Senker, H.D. Lutz,
 ^6Li and ^7Li MAS-NMR Studies on Fast Ionic Conducting Inverse Spinel-type
 $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ and Normal Spinel-type Li_2ZnCl_4 ,
Solid State Ionics **130** (2000) 169-173.
6. M. Botova, R. Nagel, M. Maneva und H.D. Lutz,
Kristallstruktur, Infrarot- und Ramanspektren von Kupfertrihydrogen-
periodatmonohydrat, $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **627** (2001) 333-340.